



4019

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

AVRIL 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AVRIL 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Jacquinot** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la prochaine place vacante, dans la division des Académiciens libres.

M. **Marcel Locquin** annonce la création d'une revue intitulée : *Lasers et optique non conventionnelle.*

M. **Jean-Marc Léger**, Secrétaire général de l'*Association des Universités entièrement ou partiellement de langue française* (*A.U.P.E.L.F.*), dont le siège est à l'Université de Montréal, Canada :

— adresse le Compte rendu du premier colloque annuel de cette Association qui s'est tenu à Beyrouth, du 24 au 30 novembre 1964, pour l'examen de l'état et des perspectives des études africaines et orientales;

— annonce que la prochaine Assemblée générale aura lieu à Liège en avril 1966, et exprime l'espoir que l'Académie pourra s'y faire représenter.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Au sujet de l'Ouvrage intitulé : *Les Chromosomes humains* (*caractères normaux et variations pathologiques*), offert en hommage à l'Académie des Sciences par M. **Raymond Turpin**, celui-ci s'exprime en ces termes.

Ce livre que j'ai écrit avec mon élève le Professeur Jérôme Lejeune, paraît six ans après la découverte des premiers exemples : d'aberration de nombre : le mongolisme; d'aberration de structure : une translocation entre les bras longs de deux chromosomes acrocentriques; d'aberration gémellaire, exemple curieux de jumeaux avec lot chromosomique différent, bien qu'ils soient dérivés d'un même œuf.

Le plan de cet ouvrage retrace les étapes de ces études qu'un demi-siècle sépare de celles de Morgan et son école sur les chromosomes de la drosophile.

Exposé de la technique nouvelle fondée sur la culture des cellules, innovée par Alexis Carrel, puis sur l'action du choc hypotonique séparant les chromosomes déjà à demi-divisés, à la prophase tardive.

Exposé des caractères de l'appareil chromosomique normal, de sa mise en ordre pour réaliser le caryotype.

Les chapitres suivants sont consacrés aux aberrations avec leurs conséquences pathologiques.

Aberrations des chromosomes non sexuels, des autosomes :

— *a.* anomalies de nombre, le mongolisme et autres trisomies;

— *b.* anomalies de structure avec troubles du développement corporel et mental ou sans conséquence apparente.

Aberrations des chromosomes sexuels de nombre et de structure avec troubles du développement des gonades.

Ces exposés pathologiques conduisent au problème du mosaïcisme, cette aberration qui réunit chez un même individu deux, trois types cellulaires ou même plus avec des formules chromosomiques différentes.

Les aberrations gémellaires, les aberrations contemporaines de leucoses, de cancers puis l'hermaphrodisme sont traités ensuite.

Un dernier chapitre est consacré aux troubles enzymatiques de ces aberrations, étude encore à ses débuts mais qui peut faire état de faits déjà intéressants.

L'étendue de la bibliographie, 2 000 références en six ans, traduit l'intérêt que suscitèrent d'emblée ces recherches. Il n'est pas exagéré de dire qu'elles ont réduit la distance qui séparait jusqu'alors génétique formelle et génétique humaine.

Ce livre a été édité par la maison Gauthier-Villars avec le soin, la recherche qu'elle apporte à toutes ses réalisations.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par Sir **Gavin de Beer**, *Mendel, Darwin and Fischer* (1865-1965).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Techniques Économiques modernes : *Les disparités régionales dans la croissance de l'Agriculture française*, par Jean Pautard; Préface de L. Malassis.

2° *Antoine-Laurent de Jussieu « L'Aimable Professeur »*, par M. Joseph Laissus.

3° *Le vide*, par Robert Champeix; Préface de François le Lionnais.

4° Conférences données au Palais de la Découverte : le 6 décembre 1962, n° D 86 : *Ce qu'enseigne l'Histoire de la médecine*, par Marcel Florkin; le 5 janvier 1963, n° D 87 : *Les savants de la Renaissance et les prémisses de la sociologie*, par Waldemar Voisé.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Robert Courrier** signale la présence de Sir **Solly Zuckerman**, Professeur d'anatomie à l'Université de Birmingham, M. **Jacques Tréfouël** celle de M. **Carlos Chagas**, Correspondant pour la section de médecine et chirurgie et M. **Pierre Pruvost** celle de M. **Marian Ksiazkiewicz**, Directeur de l'Institut de Géologie de l'Université Jagellonne à Cracovie.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. Maurice Bouly de Lesdain, *Correspondant pour la Section de botanique*, par M. **Lucien Plantefol**.

L'Académie des Sciences a perdu, en la personne de M. **Maurice Bouly de Lesdain**, un remarquable correspondant. C'était un botaniste à l'ancienne manière, un grand lichénologue. On peut dire, à voir les diagnoses qu'il a données, de Lichens qui lui avaient été envoyés de tous les points du monde, que sa renommée s'était étendue partout où l'on faisait de la lichénologie et que, dans un domaine où les déterminations sont particulièrement difficiles, on avait recours à son savoir, pour sortir des doutes et résoudre les problèmes tout à fait variés que posent les Lichens.

Né à Dunkerque le 20 septembre 1869, d'une famille appartenant au terroir du Nord, il se destinait d'abord à la Médecine où il était reçu docteur à 25 ans, puis, deux ans plus tard, il achevait sa licence de Sciences naturelles et commençait à s'adonner à des études dont il était passionné : il passait en 1910, à 41 ans, à Paris, une thèse de doctorat ès sciences sur les Lichens des environs de Dunkerque, thèse qui lui valait un prix de notre Académie.

Il a publié de 1905 à 1965 près de 200 Notes et Mémoires, consacrés aux Lichens avec une continuité presque parfaite. Il s'agit essentiellement des travaux d'un spécialiste et ce n'est que très accidentellement que ses publications pouvaient être accueillies par nos *Comptes rendus*. La part la plus caractéristique de son œuvre est constituée par 45 « Notes lichénologiques ». Presque chaque année, au *Bulletin de la Société botanique de France*, une de ses Notes lichénologiques apporte l'énumération de 15 à 20 Lichens qui sont en majorité des espèces nouvelles, définies par une diagnose latine; ces formes sont en provenance du monde entier, Italie, Tunisie, Maroc, Guadeloupe, Cuba, Louisiane, Colombie britannique, îles Kerguelen, etc. au hasard des récoltes de ses correspondants. Mélangées aux espèces nouvelles, il y a des variétés nouvelles et même des formes nouvelles. La diagnose latine, claire, complète, marquant bien les caractères

descriptifs essentiels, thalle, fructification, spores, indique le lieu de récolte et le nom du Collecteur, les conditions d'habitat, les faits écologiques. N'est-il pas frappant de lire dans la 42e Note lichénologique en 1957, à propos du *Caloplaca mortariicola* n. sp. : *Ipse legi unicumque specimen vidi.* « Je l'ai cueilli moi-même et j'ai vu un unique spécimen ». Bouly de Lesdain avait alors 88 ans.

Usant parfaitement des très délicates méthodes de détermination des Lichens, Bouly de Lesdain n'en est pas moins un biologiste et son attention pour l'écologie est très frappante. Dès sa thèse (1910) il montre les réactions des Lichens fruticuleux aux traumatismes divers que leur causent les animaux : Les blessures produites par les Acariens, les rongeûres des Mollusques, les piqûres des Insectes entraînent soit des modifications de structure, soit même la formation de galles. Dans les bois du Nord qu'il courait depuis son enfance, un changement d'équilibre dans la répartition des espèces ne saurait passer inaperçu à ses yeux : par exemple dans un bois où dominent les Chênes, associés secondairement aux Charmes et aux Bouleaux, la flore lichénique a sa multiplicité et sa variété habituelle; ce sont sur les troncs des Chênes les *Parmelia caperata* et *Parmelia physodes* qui dominent; mais en 1948, sous des causes inconnues, le *Lecanora pityrea* s'installe; il envahit entièrement les troncs des Chênes ainsi que leurs branches, et partiellement les troncs des autres arbres, tandis que les Lichens autochtones, rares et rabougris, sont presque éliminés. Un dernier exemple : On sait que les grandes villes et surtout les faubourgs industriels sont particulièrement pauvres en Lichens. La guerre de 1940, le bombardement de Dunkerque qui devait détruire complètement son herbier et sa bibliothèque, ont forcé Bouly de Lesdain à se réfugier à Paris. Il a trouvé au Muséum, dans le Laboratoire de Cryptogamie, le plus parfait accueil. Tandis qu'il y poursuit son œuvre, il explore Paris, recherchant dans des sites divers les Lichens qui pourraient subsister.... D'ailleurs ses observations continuent une expérience. En 1866, Nylander a récolté les Lichens de Paris. Ils étaient alors nombreux, beaucoup moins sans doute que dans les stations forestières, mais Nylander n'a pas recueilli, par exemple, moins de 33 espèces sur les arbres du jardin du Luxembourg. En 1950 Bouly de Lesdain publie ses résultats : il n'y a plus un seul Lichen sur les arbres du Luxembourg — et cette constatation se vérifie dans les autres jardins de Paris.

L'« Écologie de quelques sites de Paris » nous montre que Bouly de Lesdain s'intéresse à d'autres êtres que ses Lichens. Il y est aussi question des Bryophytes et des Plantes vasculaires qui vivent dans ces sites de Paris. Comment se propagent-elles ? Quelles sont les conditions qui leur permettent un développement ultérieur ? Bouly de Lesdain avait une connaissance parfaite des Muscinées et a publié une nomenclature raisonnée des Muscinées des environs de Dunkerque; et de même un mémoire sur les Graminées indigènes et adventices des environs de Dunkerque,

où il décrit des hybrides vivant dans les dunes, lui a mérité une seconde fois un prix de l'Académie des Sciences.

Naturaliste accompli, intéressé par l'écologie, il a étudié des tourbières de la côte belge et a précisé les limites marines lors de l'installation des Romains dans la plaine flamande. Il a daté par les coquilles de Mollusques, des dunes dont l'origine restait indécise et des « Notes malacologiques » montrent l'étendue du domaine scientifique qu'il connaissait.

C'est en tant que lichénologue qu'il avait été choisi par l'Académie comme correspondant en 1945, en tant que lichénologue qu'il était membre correspondant du Muséum. La notoriété, la gloire scientifique qu'il avait acquises en ce domaine demeurent inscrites dans des dénominations : soit génériques : il y a un *Lesdaina* Harmant, *novum genus*; surtout spécifiques : *Peltigera Bouly-de-Lesdaini* Gyelnik, *Usnea Lesdaini* Motylka, ainsi que plusieurs autres noms spécifiques en *Lesdaini*; des Champignons, des Phanérogames tels qu'un *Rubus Lesdaini* Sudre, lui ont aussi été dédiés, montrant en quelle estime son œuvre de systématicien a été tenue.

Bouly de Lesdain est mort le 3 janvier 1965 à l'âge de 96 ans, après une vie de travail à la fois modeste et fécond. Nous pouvons espérer qu'il a réalisé son rêve.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Henri Cartan**, **Claude Chevalley**, **Jean Dieudonné** sont élus Correspondants pour la Section de Géométrie en remplacement de MM. **Erhard Schmidt** décédé, **Waclaw Sierpinski** et **Salomon Lefschetz** élus Associés étrangers.

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1965.

Les chromosomes humains (caryotype normal et variations pathologiques), par Raymond Turpin et Jérôme Lejeune. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 25 cm.

Nouveau manuel de bionomie benthique de la mer Méditerranée, par Jean-Marie Pérès et J. Picard. Édition revue et augmentée. Extrait du *Recueil des travaux de la Station marine d'Endoume*, nº 31, fasc. 47, 1964; 1 fasc. 27 cm (présenté par M. Maurice Fontaine).

Mécanique des milieux continus, par Paul Germain. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Extraits de la *Recherche aéronautique*, nº 4, 1947 : *Calcul des répartitions de vitesse sur les profils des grilles planes*, par Lucien Malavard, Raymond Siestrunck et Paul Germain; nº 7, 1949 : *La théorie des mouvements homogènes et son application au calcul de certaines ailes delta en régime supersonique*, par Paul Germain; nº 22, 1951 : *Recherches sur une équation du type mixte. Introduction à l'étude mathématique des écoulements transsoniques*, par Paul Germain; nº 25, 1952 : *Sur l'approximation homographique dans l'étude des fluides compressibles*, par Paul Germain; nº 60, 1957 : *Sur la détermination locale d'une aile optimale en régime supersonique*, par Paul Germain; nº 86, 1962 : *Détermination d'ailes en delta optimales à bord d'attaque sonique*, par Paul Germain et Maurice Fenain. 6 extraits 28 cm.

Hypothèses et méthodes générales de l'aérodynamique supersonique linéarisée, par Paul Germain. Extrait des Actes du *Colloque international de mécanique*, Poitiers, 1950, tome II; 1 fasc. 26,5 cm.

O.N.E.R.A. Publication nº 54, 1952 : *Sur quelques problèmes relatifs à l'équation de type mixte de Tricomi*, par Paul Germain et R. Bader; nº 60, 1952 : *Problèmes elliptiques et hyperboliques singuliers pour une équation du type mixte*, par Paul Germain et R. Bader; nº 105, 1962 : *Conditions de choc et structure des ondes de choc dans un écoulement stationnaire de fluide dissipatif*, par Paul Germain et Jean-Pierre Guiraud; 3 fasc. 27 cm.

IXe Congrès international de Mécanique appliquée. Extrait des Actes, tome I. *Quelques progrès récents en aérodynamique théorique des grandes vitesses*, par Paul Germain. Université de Bruxelles, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Unicité des écoulements avec chocs dans la mécanique de Burgers, par Paul Germain et R. Bader. Sonderdruck aus *Jahrbuch* 1953 der Wissenschaften gesellschaft für Luftfahrt e. v. (W. G. L.) : 1 extrait 30 cm.

New applications of Tricomi solutions to transonic flow, by Paul Germain. Reprinted from the *Proceedings of the second U. S. national congress of Applied mechanics*, 14-18 June 1954. New York, The American Society of Mechanical engineers; 1 fasc. 28 cm.

Remarks on transforms and Boundary Value Problems, by Paul Germain, in *Journal of Rational mechanics and analysis*, vol. 4, nº 6, 1955; 1 extrait 25 cm.

An expression for green's function for a particular tricomi problem, by Paul Germain. Reprinted from *Quarterly of applied mathematics*, vol. XIV, nº 2, 1956; 1 extrait 25,5 cm.

Cahiers de Physique, nº 103, 1959 : *Introduction à l'étude de l'aéromagnétodynamique*, par Paul Germain; nº 119, 1960 : *L'équation de Bürgers et ses applications à la théorie des ondes de choc*, par Paul Germain; 2 extraits 24 cm.

Problèmes mathématiques posés par l'application de la méthode de l'hodographe à l'étude des écoulements transsoniques, par Paul Germain. Tirage à part de *Symposium transsonicum*, Aachen, 3-7 September 1962. Edited by Klaus Oswatitsch; 1 extrait 23,5 cm.

Académie royale des sciences d'Outre-Mer, Nouv. série, XV-4. *Les biotopes alluvionnaires herbeux et les savanes intercalaires du Congo équatorial*, par R. Germain. Bruxelles, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Archives de Biologie, tome LXXV, fasc. 3-4, 1964. Deuxième réunion européenne d'anatomie, Bruxelles, 1963, I. Comité de rédaction : M. CHÈVREMONT, R. CORDIER, A. DALCQ, J. FAUTREZ et E. VAN CAMPENHOUT; 1 vol. 24 cm.

Monographies de physiologie causale, vol. V. *Introduction à l'étude des malformations*, par R. STOLL et R. MARAUD. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Monographies internationales de mathématiques modernes, 5. *Les anneaux normés commutatifs*, par I. M. GELFAND, D. A. RAIKOV et G. E. CHILOV, avec un Appendice par J. P. KAHANE et P. MALLIAVIN; traduit du russe par JEAN LUC et MYRIAM VERLEY. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Œuvres choisies*, tome IV. *Théorie des probabilités. Statistique mathématique* (1911-1946), par SERGE BERNSTEIN. Moscou, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Carte de la végétation de la France, nº 57. *Bergerac*, par DIDIER LAVERGNE. Paris, C. N. R. S.; 1 planche pliée en 1 fasc. de 37 cm (présentée par M. René Dujarric de La Rivière).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. C. E. A.-R 2405 : *Réalisation d'un nouveau convertisseur temps-amplitudes à diodes « tunnel » améliorant la spectrométrie des neutrons rapides par temps de vol*, par R. VAN ZURK. Thèse. C. E. A.-R 2506 : *Spectromètre superhétérodyne de résonance paramagnétique électronique*, par JEAN-LOUIS LAFFON. Thèse. Centre d'études nucléaires de Grenoble, 1964; 2 fasc. 27 cm.

Id. C. E. A.-R 2384. *Purification par fusion sous vide élevé et solidification progressive d'uranium d'origine électrolytique*, par PIERRE POEYDOMENGE. Thèse. C. E. A.-R 2552 : *Contribution à l'étude par des méthodes du temps de vol de l'interaction des neutrons lents avec l'*uranium 235, par ANDRÉ MICHAUDON. Thèse. C. E. A.-R 2597 : *Relations entre la résonance nucléaire du cobalt métallique et ses propriétés ferromagnétiques*, par JEAN-NOËL AUBRUN. Thèse. C. E. A.-R 2604 : *Étude des phénomènes catalytiques en chimie des radiations*, par JEAN-CLAUDE DRAN. Thèse. C. E. A.-R 2373, 1965 : *Contribution à l'étude et à l'utilisation des chambres d'ionisation pour le contrôle des réacteurs nucléaires*, par JEAN DUCHENE. Thèse. C. E. A.-R 2511, 1965 : *Utilisation de faisceaux de deutons polarisés et détermination des paramètres du modèle optique*, par JACQUES RAYNAL. Thèse. Centre d'études nucléaires de Saclay; 6 fasc. 27 cm.

Étude d'une maladie du hêtre ou défaut du T, par J. GUILLEMAIN, in *Annales de l'École nationale des Eaux et Forêts et de la Station de Recherches et Expériences*, tome XVIII, fasc. 4, 1961. Nancy, École nationale des Eaux et Forêts, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Modifications chimiques provoquées par un Termitidé (Microcerotermes edentatus, *Was.*) *dans du bois de peuplier sain ou partiellement dégradé par des champignons*, par JACQUELINE KOVOOR, in *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*, tome XCVIII, fasc. 3, 1964; 1 extrait 25 cm.

Recherches sur la maladie des T du hêtre, par CLÉMENT JACQUIOT; 1 fasc. s. d.; 24 cm.

Cultures de racines d'arbres forestiers (Populus tremula L. *et* Quercus sessiliflora *Sm.*), par CLÉMENT JACQUIOT; 1 fasc. s. d.; 24 cm.

Discussion on Paper 6. Reprinted from the 1961 *Annual Convention Papers of The British Wood preserving Association*; 1 extrait 24 cm.

B. W. P. A. Annual Convention 1961 (6) *Some present aspects of wood preservation in France*, by CLÉMENT JACQUIOT; 1 extrait 24 cm.

Conférence générale. *La forêt*, par CLÉMENT JACQUIOT. Extrait du 88e Congrès des Sociétés savantes, Clermont-Ferrand, avril 1963; 1 fasc. 24 cm.

Académie d'agriculture de France. Séance du 14 mars 1962 : *Recherches sur la conservation des bois feuillus utilisés en papeterie*, par CLÉMENT JACQUIOT; séance du 19 décembre 1962 : *Étude chimique comparée de l'attaque du bois de* Fagus sylvatica *L. par* Stereum purpureum *pers. et de* Picea excelsa (*Link*) par Stereum sanguinolentum (*Alb. Sch.*) *Fr.*, par D. VIALA; séance du 7 octobre 1964 : *Observations sur une invasion de* Diprion pini *L. en forêt de Fontainebleau*, par PIERRE GRISON et CLÉMENT JACQUIOT; séance du 18 novembre 1964 : *Méthodes d'essais et procédure d'homologation des produits chimiques utilisés pour la préservation des bois*, par CLÉMENT JACQUIOT; 4 extraits 21 cm.

Structure des racines excisées ou des organes néoformés par le tissu cambial d'arbres cultivés in vitro, par Clément Jacquiot, in *Revue de cytologie et de biologie végétales*, tome XXVII. Paris, Laboratoire de botanique de la Sorbonne, 1964; 1 extrait 25 cm.

Application de la technique de culture des tissus végétaux à l'étude de quelques problèmes de la physiologie de l'arbre, par Clément Jacquiot. Extrait des *Annales des sciences forestières*, tome XXI, fasc. 3, 1964. Nancy, Imprimerie G. Thomas, 1964; 1 vol. 25 cm.

Science et Nature, nº 53, 1962 : *Les champignons lignicoles*, par Clément Jacquiot; nº 58, 1963 : *Méthodes d'essais des produits utilisés pour la protection des bois mis en œuvre contre les animaux xylophages*, par Clément Jacquiot; 2 extraits 27 cm.

Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires. III. *Les minerais uranifères français*, publié sous la direction de Marcel Roubault. Premier volume. Saclay, Institut national des Sciences et Techniques nucléaires et Paris, Presses universitaires de France, 1964; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Marcel Roubault).

Travaux dédiés à Lucien Plantefol. Paris, Masson et Cie, 1965; 2 vol. dont 1 planche hors-texte, 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Une amitié de savants au siècle dernier : Alexander von Humboldt et Achille Valenciennes. (*Correspondance inédite*), par Jean Théodoridès, in *Biologie médicale*, vol. LIV, 1965, numéro hors série. Paris, SPECIA; 1 fasc. 24 cm.

Jean Civiale (1792-1867), par Pierre Huard; 1 fasc. 24 cm.

Gilbert Breschet (1784-1845), par Pierre Huard; 1 fasc. 24 cm.

Extraits du *Botaniste*, série XX, s. d. : *Le développement et la position taxonomique de* l'Agaricus dissemenatus *Pers.*, par Robert Kühner; série XXXIV, 1949 : Conocybe (*galera*) pubescens (*Gillet*) *et le développement de son carpophore*, par R. Kühner. Bordeaux; 2 fasc. 25 cm.

Congrès des Sociétés savantes, 1937 : *Recherches anatomiques sur le genre* Mycena, par R. Kühner; 1964. Lyon : *Claude Bernard et les chimistes de son temps*, par J. Schiller; 2 extraits 24 cm.

Extraits de la *Société linnéenne de Lyon*, 21 octobre 1927 : *Note sur le* Leucopascillus amarus (*Fries*) *mihi*, par R. Kühner; 9 novembre 1928 : *Une nouvelle espèce de « Rhodocybe » R. Maire*, par R. Kühner; 18 janvier 1929 : *Utilisation de l'acide sulfurique comme réactif du pigment sporique dans la systématique des Agarics mélanosporés*, par R. Kühner; 4 octobre 1929 : *La position taxonomique de* l'Agaricus separatus *Linné*, par R. Kühner; 20 mai 1930 : *Un nouveau groupe d'Agarics leucospores*, par R. Kühner; 25 octobre 1931 : *Utilisation de la réaction iodée dans la classification des* Mycena, par R. Kühner; 19 novembre 1934 : Coprinus narcoticus (*Batsch*), par R. Kühner; avril 1936 : *Nouvelles recherches sur le genre* marasmius, par R. Kühner; septembre 1938 : *Utilisation du carmin acétique dans la classification des Agarics leucosporés*, par R. Kühner; février 1939 : *Observations sur* Naucoria fulgens *Favre et Maire*, par R. Kühner; novembre 1943 : *Caractère et affinités du* Naucoria flava *Bres.* Flammula dactylidicola *Lange, espèce nouvelle pour la France*, par R. Kühner; décembre 1943 : *Les omphales bisporiques ou sans boucles. Caractères morphologiques, cytologiques et affinités des* Omphalia grisella (*Weinm.*) *Karst et* rustica *Fr.*, par R. Kühner; septembre-octobre 1945 : *Le problème de la filiation des Agaricales à la lumière de nouvelles observations d'ordre cytologique sur les agaricales leucosporées*, par R. Kühner; avril 1946 : *Sur la présence à Lyon de* Hypholoma agaves *R. Maire, champignon connu seulement d'Afrique du Nord*, par R. Kühner; octobre 1946 : *Étude morphologique et caryologique comparée du mycélium secondaire d'une soixantaine d'espèces d'Agaricales en culture pure*, par R. Kühner; mai 1947 : Telephora Pallida *pers. est chiastobaside*, par R. Kühner; septembre 1947 : *Un bolet nouveau pour la France :* Ixocomus sibiricus *Singer*, par R. Kühner; *Un* Clitocybe *bisporique :* Omphalia litua (*Fr.*) *sensu metrod. Description, caryologie, culture, affinité avec* Cl. Osmophora *Gilbert*, par R. Kühner; *Caractères et affinités du* Tricholoma guttatum *au sens de Lange*, par R. Kühner et H. Romagnesi; juin 1948 : *Étude sur deux* Inocybe *rougissants.* I. Godeyi *Gill ? et* I. Pudica *Kühner*, par Marcel Josserand et Robert Kühner; novembre 1948 : Hygrophorus Piceae *sp. nov., champignon méconnu des sapinières de montagne, voisin de* H. Eburneus, par R. Kühner; septembre 1949 : *Nouveaux modes d'emploi en Mycologie de deux réactifs permettant la coloration en masse des noyaux cellulaires : le carmin acétique et le mélange de Giemsa*, par R. Kühner;

mai 1950 : Pluteus carneipes *sp. nov.*, par R. KÜHNER; septembre 1956 : *Un Melanoleuca parfumé :* M. Iris *sp. nov. et l'espèce voisine :* M. Exscissa (*Fr.*), par R. KÜHNER; décembre 1950 : Tricholoma mirabile *Bres. et le parti qu'on peut tirer des exsiccata d'Agarics*, par R. KÜHNER; janvier 1951 : *Nouvelle description d'un agaric oublié :* Tricholoma pes capræ *Fries, suivie de considérations sur diverses Tricholomacées à spores amyloïdes*, par R. KÜHNER; février 1955 : *Compléments à la « flore analytique ».* IV. *Espèces nouvelles ou critiques de* Cortinarius, par R. KÜHNER; novembre 1962 : *Notes descriptives sur les agaricales de France.* II. *Bolétacées*, par R. KÜHNER; *Notes descriptives sur les Agarics de France*, par R. KÜHNER; 29 extraits 24,5 cm.

Un nouvel Agaric homothallique Octojuga pleurotelloïdes *Kühner*, par ROBERT KÜHNER et R. VANDENDRIES in *Revue de cytologie et ce cytophysiologie végétales*, t. II, fasc. 3, 1937; 1 extrait 24,5 cm.

Trois lépiotes peu connues, par ROBERT KÜHNER et R. MAIRE, in *Bulletin de la Société d'Histoire naturelle de l'Afrique du Nord*, t. 28, 1937; 1 extrait 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société mycologique de France*, t. XLVII, fasc. 3-4 : *Description de quelques espèces nouvelles de* Naucoria *du groupe* Alnicola, par ROBERT KÜHNER; t. L, fasc. 1 : *Étude de la réaction de la membrane sporique à l'iode dans les divers genres d'Agarics leucosporés*, par R. KÜHNER et R. MAIRE; t. LI, fasc. 1 : *Deux Agarics ochrosporés peu connus*, par. R. MAIRE et R. KÜHNER; t. LII, fasc. 1 : *Quelques mots sur la classification des Agarics lanthinosporés et mélanosporés*, par R. KÜHNER; t. LII, fasc. 2 : *Recherches sur le genre* Lepiota, par R. KÜHNER; suppl. au tome LII, 1936; *Atlas;* t. LX; 1944 : *Étude de quatre coprins du groupe* Lagopus, par R. KÜHNER et M. JOSSERAND; t. LXII, fasc. 3-4; 1946 : Agaricus (*Clitocybe*) hirneolus *Fries, champignon souvent méconnu en France aujourd'hui et la tribu nouvelle des Orcellès*, par R. KÜHNER; t. LXIII, fasc. 3-4; 1947 : *Différences morphologiques entre plusieurs souches de coprins de la section* Micacei *et confrontation de leurs haplontes*, par R. KÜHNER et H. C. YEN; *Les bizarreries mycéliennes de* Merulius rufus *pers.*, par R. KÜHNER et H. C. YEN; t. LXIII, fasc. 3-4; 1947 : *Nouvelles observations sur la culture pure des homobasidiés et sur les particularités de leur mycélium secondaire*, par R. KÜHNER; t. LXV, fasc. 3-4; 1949 : *Caractères mycéliens et polarité sexuelle de* Galera Mycenopsis, par R. KÜHNER; t. LXXII, fasc. 3, 1956 : *Compléments à la flore analytique.* VIII. *Espèces nouvelles, critiques ou rares de Volvariacées*, par R. KÜHNER et H. ROMAGNESI; t. LXIX, fasc. 1, 1953 : *René Maire* (1878-1949), par R. KÜHNER; t. LXIX, fasc. 3, 1953 : *L'amphithallie et ses causes dans la forme bisporique tétrapolaire de* Clitocybe lituus (*Fr.*), par R. KÜHNER; t. LXIX, fasc. 4, 1953 : *Compléments à la flore analytique.* II. *Espèces nouvelles ou critiques de* Lactarius, par R. KÜHNER et H. ROMAGNESI; t. LXXI, fasc. 3, 1955 : Id. VI. *Inocybe goniosporés et Inocybe acystidiés. Espèces nouvelles ou critiques*, par R. KÜHNER; t. LXXVIII, n° 2, 1962 : Geopetalum (*Pleurotus*) longipes (*Boudier*). *Morphologie. Caryologie. Sexualité*, par R. KÜHNER, D. LAMOURE et M.-L. FICHET; t. LXXVIII, n° 3, 1962 : Lentinus adhærens *A. et S. ex Fr. Morphologie. Caryologie. Sexualité*, par R. KÜHNER, D. LAMOURE et M.-L. FICHET; Paris, au Siège de la Société; 18 tirages à part, 24 cm.

Extraits des *Annales de l'Université de Lyon*, 1941-1942 : *Observations taxonomiques et cytologiques sur quelques* Naucoria *du groupe* Alnicola, par ROBERT KÜHNER; 1954 : *Germination, caractères mycéliens et polarité de* Geopetalum (Cantharellus) carbonarium (A. et S.) Pat. *Étude cytologique des copulations illégitimes*, par R. KÜHNER; 1958 : *De l'existence d'une race bisporique parthénogénétique dans le groupe de* Mycena epiterygia (*Scop. ex Fr.*), par R. KÜHNER et D. LAMOURE; 1958 : *Le comportement nucléaire dans les articles du stipe des Agarics et des Bolets*, par R. KÜHNER; 4 tirages à part, 24 cm.

Extraits de la *Revue de Mycologie*, t. XIII, n°s 2-3, 1948 : *Observations sur* Coprinus hexagonosporus *en culture pure*, par ROBERT KÜHNER; t. XX, fasc. 2, 1955 : *La race bisporique de* Mycena tenella *Fries est amphithalle tétrapolaire*, par R. KÜHNER et PAULE TERRA; t. XX, fasc. 3, 1955 : *Compléments à la « Flore analytique »* 1. *Espèces nouvelles ou critiques de* Rhodophyllus, par R. KÜHNER et H. ROMAGNESI. Mycena rosella *Fr., espèce tétrapolaire possède une forme dépourvue de pigment rose*, par ROBERT KÜHNER et PAULE TERRA. Paris, Laboratoire de cryptogamie du Muséum national d'Histoire naturelle; 4 fasc. 24 cm.

Mycena rubromarginata : *Caractères distinctifs de l'espèce; production de spores unisexuées et de spores bisexuées par un même carpophore*, par ROBERT KÜHNER et H. C. YEN. Extrait des *Travaux botaniques dédiés à René Maire* (Mémoires hors-série de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord, t. II). Alger, 1949; 1 fasc. 28 cm.

Extraits de la *Société des naturalistes d'Oyonnax*, nº 2, 1948 : *Place des Bolets dans l'ensemble des Basidiomycètes et rapports des diverses espèces de Bolets entre elles*, par ROBERT KÜHNER; nº 3, 1949 : *Remarques sur quelques caractères microscopiques habituellement négligés des Cortinaires et particulièrement sur la localisation de leurs substances colorées*, par R. KÜHNER; 1950 : *Remarques et points de repère pour aider à comprendre les descriptions d'Agarics* d'Elias Fries, par R. KÜHNER; nº 6, 1952 : *Mycena* flos-nivium *sp. nov.*, par R. KÜHNER; nº 8, 1954 : *Compléments à la flore analytique*. II. *Espèces nouvelles, critiques ou rares de Pleurotacées, Marasmiacées et Tricholomacées*, par R. KÜHNER et H. ROMAGNESI; nº 9, 1955 : Id. V. *Inocybe leiasporés cystidiés. Espèces nouvelles ou critiques*, par R. KÜHNER; nºs 10-11, 1956-1957 : Id. VII. *Espèces nouvelles, critiques ou rares de Naucoriacées, Coprinacées et Lépiotacées*, par R. KÜHNER et H. ROMAGNESI. Bourg, Imprimerie Berthod; 7 extraits 24 cm.

Catalogue des agaricales qui fructifient en septembre aux étages montagnard et subalpin de la région de Samoëns (Haute-Savoie), par ROBERT KÜHNER. Paris, Éditions du Muséum, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Agaricales non encore signalées dans la région de Luchon (Haute-Garonne), par ROBERT KÜHNER, in Bulletin de la *Société d'histoire naturelle de Toulouse*, t. 92, 1957; 1 extrait 25 cm.

The Year Book of the Royal Society of London 1965; 1 vol. 22 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XVII. *Théorie quantique des champs*, par A. VISCONTI, t. II. *Champs en interaction. Formalismes fonctionnels*. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Documentation et information. I. *Étude sur la construction des systèmes de classification*, par ZYGMUNT DOBROWOLSKI. Préface d'ÉRIC DE GROLIER. Paris, Gauthier-Villars, P. W. N. Éditions scientifiques de Pologne, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

Les grands problèmes des sciences, nº 15. *Prévisions, calcul et réalités*. Colloque organisé par JEAN-LOUIS DESTOUCHES du 27 au 30 mai 1963 à Paris sous la présidence de M. LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Sulla definizione di limite negli spazi astratti, par PASCAL DUPONT. Estratto di *Rendiconti del Seminario matematico dell' Università e del Politecnico di Torino*, vol. 23, anno 1963-1964. Torino, Stamperia editoriale Rattero; 1 fasc. 24 cm.

Le risque d'enneigement dans les étables ouvertes, par B. PRIMAULT. Berne-Bümpliz, Benteli S. A., 1964; 1 fasc. 24 cm.

Pasteur, doyen de la Faculté des sciences de Lille, par CHARLES GERNEZ-RIEUX. Conférence donnée au Congrès de l'A. F. A. S., Lille, juillet 1964; 1 extrait 24 cm.

L'autopsie de Guillaume Homberg (1652-1715), par PIERRE HUARD, in 89e *Congrès des Sociétés savantes*; 1 fasc. 24 cm.

Annales de parasitologie humaine et comparée. t. XXXVI, nº 3, mai-juillet 1961. Numéro spécial. *Trentenaire de la Station expérimentale de Parasitologie de l'Université de Paris, Richelieu, Indre-et-Loire*. Paris, Masson; 1 vol. 24 cm.

La découverte de la terre Charcot (Antarctique), par JULES ROUCH. Extrait de *Revue hydrographique internationale*, vol. XLII, nº 1, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Université de Paris. *Chaire et Institut de pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris*. Paris, Masson, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Questions de dynamique des sols, par KALIL A. RAKHMATOULIN, ARTOUR JAKOVLEVITCH et NIKOLAÏ A. ALEKSEEV. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Théorie statistique des processus instables dans le plasma, par IOURIÏ L. KLIMONTOVITCH. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Questions de stratigraphie des sédiments du nummulitique inférieur du Caucase du Nord-Ouest, par GEORGIÏ P. LEONOV. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Bélemnites du crétacé supérieur de la plate-forme russe et des régions limitrophes, par DMITRIÏ P. NAÏDNI. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Amélioration agricole des sols, par SERGEÏ A. VLADYTCHENSKIÏ. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Recherches de géographie des sols et de géochimie des sites en vue de l'agriculture et de recherches sur les fossiles utiles. Moscou, Université, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Academy of sciences of the U. S. S. R. Siberian department. *Essay of the stationary investigation of the steppe Landscape*, by ALCUCHANIAN GOVIN. Moscou, 1964, 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Ressources en eau des rivières iakoutes*, par G. E. TCHISMJAKOV. Moscou, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Kol'skiï filial im. S. M. Kirova. *Ressources hydroénergétiques potentielles des bassins fluviaux*, par P. I. MARKOV. Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Lettonie. Institut organitcheskogo Sinteza. *Obtention de composés organiques du silicium, du germanium et de l'étain*, par EDMOND J. LOUKEVITS et MIKHAIL G. VORONKOV. Riga, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des sciences d'Azerbaïdjan Institut botaniki im V. L. Komarova. *Augmentation de la teneur en sel du coton, du maïs et de la luzerne*, par Z. S. AZIZBEKOVA. Bakou, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Théorie des ensembles dans le cadre d'une théorie des classes.* Note (*) de M. **Jean Houdebine**, présentée par M. Jean Leray.

On montre que tous les théorèmes de la théorie des ensembles de Bourbaki [1] se traduisent d'une manière simple en théorèmes d'une théorie des classes destinée à justifier le langage des catégories.

Nous étudions une théorie des classes analogue à celle développée dans le séminaire de M. Ehresmann [2], mais où certains axiomes ont été modifiés dans le but de la rendre plus apte à l'étude des catégories, en particulier à l'étude des foncteurs types [3], et plus proche de la théorie des ensembles de Bourbaki.

1. Axiomes de la théorie des classes. — La théorie des classes est une théorie égalitaire [1] dont les signes sont ε, $\in$ et $\supset$ [$\supset xy$ sera noté (x, y) comme le veut l'usage], et qui comporte les axiomes et schémas d'axiomes suivants :

A_1 $(\forall x)\,(\forall y)\,((\forall z)\,(z \,\varepsilon\, x \Rightarrow z \,\varepsilon\, y) \Rightarrow x = y)$;
A_2 $(\forall x)\,(\forall x')\,(\forall y)\,(\forall y')\,(((x, y) = (x', y')) \Leftrightarrow (x = x' \text{ et } y = y'))$;
A_3 $(\forall x)\,(\forall X)\,(x \in X \Rightarrow x \,\varepsilon\, X)$;
A_4 $(\forall x)\,(\forall y)\,(x \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } y \,\varepsilon\, \mathcal{E} \Rightarrow \{x, y\} \,\varepsilon\, \mathcal{E})$ [4];
A_5 $(\forall X)\,(X \,\varepsilon\, \mathcal{E} \Rightarrow \mathfrak{P}(X) \,\varepsilon\, \mathcal{E})$;
A_6 $N \,\varepsilon\, \mathcal{E}$ [5];
A_7 $(\forall X)\,(\forall x)\,(X \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } x \,\varepsilon\, X \Rightarrow x \,\varepsilon\, \mathcal{E})$;
A_8 $(\forall x)\,(\forall y)\,(x \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } y \,\varepsilon\, \mathcal{E} \Rightarrow (x, y) \,\varepsilon\, \mathcal{E})$;
S_1 Toute relation stratifiée est classifiante en chacune des lettres qu'elle contient [2];
S_2 $(\forall y)\,(\exists X)\,((\forall x)\,(R \Rightarrow x \,\varepsilon\, X) \text{ et } X \,\varepsilon\, \mathcal{E}) \Rightarrow (\forall Y)\,(Y \,\varepsilon\, \mathcal{E} \Rightarrow (\exists Z)\,(Z \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } (\forall x)\,(x \,\varepsilon\, Z \Leftrightarrow (\exists y)\,(y \,\varepsilon\, Y \text{ et } R)))$;
S_3 $(\exists x)\,(x \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } R) \Rightarrow \tau_x(x \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } R) = \tau_x(R)$;
S_4 $\tau_x(x \,\varepsilon\, \mathcal{E} \text{ et } R) \,\varepsilon\, \mathcal{E}$.

Les axiomes A_1, A_2, S_1 permettent de développer une théorie des classes analogue à celle de Quine [6]. L'axiome A_3 exprime que tout ensemble est une classe. Pour placer les ensembles dans le cadre de la théorie des classes, les axiomes de Bourbaki ont été modifiés se transformant en A_4, A_5, A_6 et S_2. Enfin, les axiomes A_7, A_8, S_3 et S_4 sont des axiomes de commodité.

2. TRADUCTION D'UNE RELATION. — Associons à chaque assemblage A d'une construction formative $\mathcal{C}$ de la théorie des ensembles, un assemblage A de la théorie des classes appelé traduction de A dans $\mathcal{C}$ de la manière suivante : la traduction des assemblages est définie par récurrence en utilisant la règle :

Si A est une lettre [resp. « B ou C », « non B », « $B \in C$ », « (B, C) », « $\tau_x(B)$ »], alors A′ est la même lettre [resp. « B′ ou C′ », « non B′ », « $B' \varepsilon C'$ », « (B′, C′) », « $\tau_x(x \varepsilon \mathcal{E}$ et $B')$ »].

LEMME 1. — *La traduction* A′ *de* A *est indépendante de la construction formative dans laquelle elle est faite.*

Nous parlerons donc de la traduction de A sans préciser dans quelle construction formative elle est faite.

LEMME 2. — *La traduction de* « $(T\,|\,x)\,R$ » est « $(T'\,|\,x)\,R'$ », si R′ *désigne la traduction de* R *et* T′ *la traduction de* T.

Dans la suite nous utiliserons les quantificateurs typiques [1] en désignant par « $(\overline{\forall} x)$ (R) » [resp. « $(\overline{\exists} x)$ (R) »] la relation

$$\text{« } (\forall x)\,(x \varepsilon \mathcal{E} \Rightarrow R) \text{ »} \quad [\text{resp. « } (\exists x)\,(x \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } R) \text{ »}].$$

PROPOSITION 1. — *Soit* R *une relation de la forme*

$$(Q_1 x_1)\,(Q_2 x_2) \ldots (Q_n x_n)\,(S),$$

où Q_i *est un quantificateur. La traduction* R′ *de* R *est équivalente dans la théorie des classes à*

$$(\overline{Q}_1 x_1)(\overline{Q}_2 x_2) \ldots (\overline{Q}_n x_n)\,(S').$$

La démonstration se fait par récurrence à l'aide du lemme 2 et du schéma S_4.

3. TRADUCTION DES THÉORÈMES DE LA THÉORIE DES ENSEMBLES.

PROPOSITION 2. — *Les traductions des axiomes et des schémas des théories égalitaires sont des théorèmes de la théorie des classes.*

a. Les schémas des théories logiques :

La traduction de « A ou A ⇒ A » est « A′ ou A′ ⇒ A′ ».

La traduction de « A ⇒ A ou B » est « A′ ⇒ A′ ou B′ ».

La traduction de « A ou B ⇒ B ou A » est « A′ ou B′ ⇒ B′ ou A′ ».

La traduction de « (A ⇒ B) ⇒ ((C ou A) ⇒ (C ou B)) » est

$$\text{« } (A' \Rightarrow B') \Rightarrow ((C' \text{ ou } A') \Rightarrow (C' \text{ ou } B')) \text{ ».}$$

b. Le schéma des théories quantifiées. — D'après la proposition 1, la traduction de « $R(T) \Rightarrow (\exists x)\,(R(x))$ » est équivalente dans la théorie des classes à « $R'(T') \Rightarrow (\overline{\exists} x)\,(R'(x))$ ». Considérons alors une construction formative $\mathcal{C}$ contenant T et soient $y_1, y_2, \ldots, y_n$ les lettres apparaissant

dans $\mathcal{C}$. En utilisant le schéma S_1 et l'axiome A_8, il est facile de montrer par récurrence sur le rang des termes dans la traduction de $\mathcal{C}$ que

$$(1) \qquad y_1 \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } y_2 \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } \ldots \ y_n \varepsilon \mathcal{E} \Rightarrow T' \varepsilon \mathcal{E},$$

est un théorème de la théorie des classes. De plus, comme cette théorie est sans constante, la relation

$$R'(T') \Rightarrow (\forall y_1)(\forall y_2)\ldots(\forall y_n)(R'(T'))$$

est un théorème. Enfin, $\mathcal{E}$ n'étant pas une classe vide, il en résulte que

$$R'(T') \Rightarrow (\exists y_1)(\exists y_2)\ldots(\exists y_n)(y_1 \varepsilon \mathcal{E} \ldots y_n \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } R'(T')).$$

Ce qui montre, en tenant compte de la relation (1), que $(\overline{\exists} x)(R'(x))$ est une conséquence de « $R'(T')$. »

c. Les schémas des théories égalitaires :

La traduction de « $T = U \Rightarrow (R(T) \Rightarrow R(U))$ » est

$$« T' = U' \Rightarrow (R'(T') \Rightarrow R'(U')) ».$$

La traduction de « $(\forall x)(R \Rightarrow S) \Rightarrow (\tau_x(R) = \tau_x(S))$ » est équivalente, d'après la proposition 1, à

$$« (\overline{\forall} x)(R' \Leftrightarrow S') \Rightarrow (\tau_x(x \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } R') = \tau_x(x \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } S')) ».$$

C'est un théorème de la théorie des classes; en effet, « $(\overline{\forall} x)(R' \Leftrightarrow S')$ » entraîne

$$« (\forall x)((x \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } R') \Leftrightarrow (x \varepsilon \mathcal{E} \text{ et } S')) ».$$

Corollaire. — *La traduction d'un théorème des théories égalitaires est un théorème de la théorie des classes.*

Cela résulte immédiatement de la proposition 2, et de ce que la traduction de « $A \Rightarrow B$ » est « $A' \Rightarrow B'$ ».

Proposition 3. — *Les traductions des axiomes et des schémas de la théorie des ensembles sont des théorèmes de la théorie des classes.*

a. Axiome d'extensionalité. — La traduction de l'axiome d'extensionalité est équivalente à

$$(\overline{\forall} x)(\overline{\forall} y)((\overline{\forall} z)(z \varepsilon x \Leftrightarrow z \varepsilon y) \Rightarrow x = y).$$

Une conséquence de l'axiome A_1 est

$$« (\overline{\forall} x)(\overline{\forall} y)((\forall z)(z \varepsilon x \Leftrightarrow z \varepsilon y) \Rightarrow x = y) ».$$

On achève la démonstration en utilisant l'axiome A_7.

b. Axiome du couple. — La traduction de l'axiome du couple est équivalente à

$$(\overline{\forall} x)(\overline{\forall} y)(\overline{\forall} x')(\overline{\forall} y')(((x, y) = (x', y')) \Rightarrow (x = y \text{ et } x' = y'))$$

qui est une conséquence immédiate de A_2.

c. Axiome de l'ensemble à deux éléments. — La traduction de cet axiome est équivalente à

$$(\forall x)(\forall y)(\exists Z)(\forall z)\,(z \in Z \Leftrightarrow (z = x \text{ ou } z = y)).$$

D'après A_7, cette relation est équivalente à A_4.

d. Axiome des parties. — La traduction de l'axiome des parties est équivalente à

$$\text{« } (\forall X)(\exists Z)(\forall Y)\,(Y \subset X \Leftrightarrow Y \in Z) \text{ ».}$$

L'équivalence de A_5 et de cette relation résulte des théorèmes : « $Z \in \mathcal{E}$ et $Y \in Z \Rightarrow Y \in \mathcal{E}$ » et « $X \in \mathcal{E}$ et $Y \subset X \Rightarrow Y \in \mathcal{E}$ » (conséquence de A_7 et de S_2).

e. Schéma de sélection et de réunion. — La traduction de ce schéma est équivalente à

$$(\forall y)(\exists X)(\forall x)\,(R' \Rightarrow x \in X) \Rightarrow (\forall Y)(\exists Z)(\forall x)\,(x \in Z \Leftrightarrow (\exists y)\,(y \in Y \text{ et } R')).$$

Cette relation est une conséquence du théorème obtenu en appliquant le schéma S_2 à la relation « $x \in \mathcal{E}$ et $y \in \mathcal{E}$ et R' ».

f. Axiome de l'infini. — Désignons par R la relation « G est le graphe d'une fonction surjective de $X - \{x\}$ dans X ». L'équivalence de l'axiome de l'infini et de la relation : « $(\exists X)\,(\exists G)\,(\exists x)\,(x \in X$ et R) » est une conséquence des autres axiomes de la théorie des ensembles. Si « $X \in \mathcal{E}$ » est un théorème de la théorie des classes, la traduction de R est équivalente à R (conséquence de A_7). Le corollaire de la proposition 2, et le fait que la traduction des autres axiomes de la théorie des ensembles soient des théorèmes de la théorie des classes, montrent que la traduction de l'axiome de l'infini est équivalente à :

$$(\exists X)\,(\exists G)\,(\exists x)\,(x \in X \text{ et G est le graphe d'une fonction surjective de } X - \{x\} \text{ dans } X).$$

Cette relation est équivalente à A_6 dans la théorie des classes (5).

Il résulte immédiatement de la proposition 3 :

THÉORÈME. — *La traduction d'un théorème de la théorie des ensembles de Bourbaki est un théorème de la théorie des classes.*

Si aux axiomes de Bourbaki on voulait adjoindre d'autres axiomes, tels que l'hypothèse du continu, il suffirait, pour obtenir un théorème analogue au précédent, d'ajouter aux axiomes de la théorie des classes une relation équivalente à la traduction de cette hypothèse. Cette traduction est aisée si l'on utilise, comme dans la démonstration précédente, l'axiome A_7, le corollaire de la proposition 2 et le fait qu'une classe contenue dans un ensemble est un ensemble.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) BOURBAKI, *Théorie des ensembles*, chap. I et II, Hermann, Paris, 1954.

(2) HOUDEBINE, *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), VI, Paris, 1964.

(3) EHRESMANN, *Rev. Union Matem. Argentina*, 20, 1960, p. 194.

(4) $\mathcal{E}$ désigne la classe des ensembles, c'est-à-dire $\mathcal{E} = \{X : (\forall x)\,(x \in X \Rightarrow x \in X)\}$, *cf.* (2).

(5) N désigne la classe des entiers. Les résultats classiques sur N se démontrent dans la théorie des classes (à paraître).

(6) QUINE, *Amer. math. monthly*, 44, 1937, p. 70.

(*Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Structures fonctionnelles et homomorphismes.* Note (*) de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. Paul Montel.

La plupart des couples particuliers « structure-morphisme » que Bourbaki étudie ainsi que le couple « catégorie-foncteur covariant » d'Eilenberg et Mac Lane peuvent essentiellement être mis sous la forme de couples « structure fonctionnelle-homomorphisme », qu'on introduit ci-dessous et qui généralisent directement le couple « algèbre abstraite-homomorphisme » de G. Birkhoff et le couple « structure algébrique-représentation » de Bourbaki. Les notions introduites possèdent des propriétés très simples, dont l'exposition commence ci-dessous.

Terminologie et notations. — En général, celles de Bourbaki. D'autre part : 1° Indice = paramètre. Des ensembles non vides quelconques peuvent être appelés « ensembles d'indices ». 2° $A \subseteq B$ au lieu de $A \subset B$. 2° Si $\emptyset \subset A_1 \subseteq A$, $\emptyset \subset A'_1 \subseteq A'$ et $f : A \to A'$ application telle que $f(A_1) \subseteq A'_1$, l'application $g : A_1 \to A'_1$ telle que $g(x) = f(x)$ pour tout $x \in A_1$ sera appelée « restriction de f à (A_1, A'_1) » et sera aussi notée f. 3° L'extension réciproque aux ensembles des parties d'une application quelconque φ sera notée $\overset{-1}{\varphi}$, tandis que la bijection réciproque $E' \to E$ d'une bijection $\sigma : E \to E'$ sera notée σ^{-1}. 4° $\overline{\overline{I}}$ = nombre cardinal de l'ensemble I. 5° resp. = respectivement.

Définition 1. *a.* — On appellera « *structures fonctionnelles élémentaires* » ou « *sef* » les quadruples ordonnés (A, Θ, B, s) vérifiant les hypothèses suivantes : A et B sont des ensembles non vides; T est un ensemble éventuellement vide; H est un ensemble non vide de familles non vides d'éléments de A; si $T = \emptyset$, $\Theta = H$; si $T \neq \emptyset$, Θ est une partie non vide de $T \times H$; dans tous les cas, s est une application $\Theta \to B$.

Définition 1 *b.* — Λ étant un ensemble d'indices, toute famille $((A_\lambda, \Theta_\lambda, B_\lambda, s_\lambda))_{\lambda \in \Lambda}$ de sef sera appelée « *structure fonctionnelle* » ou « *sof* ». Aux notations près, toute sef peut aussi être considérée comme une sof.

Notations. — Toutes les fois qu'on aura ci-dessous à considérer une seule sef, on la désignera par $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$; deux, par Γ et $\Gamma' = (A', \Theta', B', s')$; etc. Considérons Γ; l'élément général de Θ (resp. B) sera désigné par θ (resp. b); on désignera par I_θ un ensemble qui ne dépend que de θ; l'élément général de A sera noté a ou, si on le considère par rapport à Θ, $a_{\theta\iota}$; si $T = \emptyset$, on a $\Theta = H$, donc alors θ est une famille d'éléments de A, qu'on désignera par $(a_{\theta\iota})_{\iota \in I_\theta}$; si $T \neq \emptyset$, on a $\Theta \subseteq T \times H$, donc θ peut alors être écrit comme un couple $(\tau; (a_{\theta\iota})_{\iota \in I_\theta})$, où $\tau \in T$ et $(a_{\theta\iota})_{\iota \in I_\theta} \in H$; (l'application définie par $(\theta\iota) \to a_{\theta\iota}$ n'est pas, en général injective) notation abrégée : $(a_\iota)_{\iota \in I_\theta} = (a_{\theta\iota})_{\iota \in I_\theta}$; la réunion $\bigcup_{\theta \in \Theta} I_\theta$, de la famille $(I_\theta)_{\theta \in \Theta}$ sera noté I. Il est souvent utile de changer, de façon biunivoque, les noms de certains indices ι; ceci ne restreint pas essentiellement la généralité tandis qu'il abrège énoncés et démonstrations. Quand on a à considérer plusieurs sof $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$, $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda'}$, ... telles que

$\overline{\overline{\Lambda}} = \overline{\overline{\Lambda'}} = \ldots$, on peut, sans restreindre la généralité de ce qui nous intéresse ici, supposer que $\Lambda = \Lambda' = \ldots$.

Préparation de la définition 2 *a*. — Considérons deux sef Γ et Γ' telles que $I \subseteq I'$ et $\varnothing = T = T'$ (resp. $\varnothing \subset T \subseteq T'$). Soit $f^{(1)}$ une application $A \to A'$ et faisons correspondre à chaque $\theta = (a_\iota)_{\iota \in I_0}$ [resp. $\theta = (\tau ; (a_\iota)_{\iota \in I_0})$] la famille $(f^{(1)}(a_\iota))_{\iota \in I_0}$ [resp. le couple $(\tau ; (f^{(1)}(a_\iota))_{\iota \in I_0})$], qui sera notée (resp. noté) $f_*^{(1)}(\theta)$. S'il arrive que, pour tout $\theta \in \Theta$, $f_*^{(1)}(\theta) \in \Theta'$, la correspondance $\theta \to f_*^{(1)}(\theta)$ définit une application $\Theta \to \Theta'$; dans ce cas, nous dirons que « $f^{(1)}$ *induit une application* $\Theta \to \Theta'$ », notée $f_*^{(1)}$. Dans le cas particulier où $f^{(1)}$ est injective (et où elle induit $f_*^{(1)}$), $f_*^{(1)}$ est injective; mais il se peut que $f^{(1)}$ soit bijective sans que $f_*^{(1)}$ le soit.

Définition 2 *a*. — Étant données deux sef Γ et Γ' telles que $I \subseteq I'$ et $\varnothing = T = T'$ (resp. $\varnothing \subset T \subseteq T'$), on appellera « *application* $\Gamma \to \Gamma'$ » tout couple $(f^{(1)}, f^{(2)})$ d'applications $f^{(1)} : A \to A'$ et $f^{(2)} : B \to B'$ telles que $f^{(1)}$ induise une application $\Theta \to \Theta'$.

Notation. — $f = (f^{(1)}, f^{(2)})$.

Cas particulier. — Une application $f : \Gamma \to \Gamma'$ sera dite « *bijective* » si $f^{(1)}$, $f_*^{(1)}$ et $f^{(2)}$ sont toutes les trois bijectives. Donc, f est bijective si et seulement $f^{(1)}$ et $f^{(2)}$ le sont et $f_*^{(1)-1}$ induit une application $\Theta' \to \Theta$.

Note. — Étant données deux sef Γ et Γ', avec $I \subseteq I'$ et $\varnothing = T = T'$ (resp. $\varnothing \subset T \subseteq T'$), il se peut qu'il n'existe pas d'application $\Gamma \to \Gamma'$.

Définition 2 *b*. — Étant données deux sof $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ et $(\Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ telles que $(I_\lambda \subseteq I'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ et $(T_\lambda \subseteq T'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ (si, pour un λ, $T_\lambda = \varnothing$, on suppose que aussi $T'_\lambda = \varnothing$), toute famille $(f_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ d'applications $f_\lambda : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda$ sera appelée « *application* $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda} \to (\Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ ». On la désignera aussi par $(f_\lambda : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ ou même par f. $(f_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ sera appelée « *bijective* » si chaque f_λ est bijective.

Composition des applications. — Soient Γ, Γ' et Γ'' trois sef telles que $I \subseteq I' \subseteq I''$ et $T \subseteq T' \subseteq T''$ (si $T = \varnothing$, on suppose que aussi $T' = T'' = \varnothing$); soient $f = (f^{(1)}, f^{(2)})$ une application $\Gamma \to \Gamma'$ et $g = (g^{(1)}, g^{(2)})$ une application $\Gamma' \to \Gamma''$. $(g^{(1)} \circ f^{(1)}, g^{(2)} \circ f^{(2)})$ est alors une application $\Gamma \to \Gamma''$, qu'on appellera « *application composée de* g *et de* f » et qu'on désignera par $g \circ f$. Une induction évidente étend cette définition à une suite finie quelconque $(f_\nu : \Gamma^{(\nu-1)} \to \Gamma^{(\nu)})_{\nu=1,2,\ldots,n}$ d'applications f_ν. La composition ainsi définie est associative.

Définitions associées. — Si l'on désigne par $l_\Gamma^{(1)}$ (resp. $l_\Gamma^{(2)}$) l'application identique de A (resp. B) sur lui-même, $(l_\Gamma^{(1)}; l_\Gamma^{(2)})$ est une bijection $\Gamma \to \Gamma$, qu'on appellera « *application identique de* Γ » et qu'on notera l_Γ.
2° Étant donnée une bijection $f = (f^{(1)}, f^{(2)}) : \Gamma \to \Gamma'$, le couple $(f^{(1)-1}, f^{(2)-1})$ est une bijection $\Gamma' \to \Gamma$, qui sera appelée « *application* (ou *bijection*) *réciproque de* f » et qui sera notée f^{-1}.

Conséquences immédiates. — Quelle que soit l'application (resp. bijection) $g : \Gamma \to \Gamma'$, on a les égalités : $l_{\Gamma'} \circ g = g$ et $g \circ l_\Gamma = g$ (resp. $g^{-1} \circ g = l_\Gamma$

et $g \circ g^{-1} = l_{\Gamma'}$). D'où : L'ensemble des bijections d'une sef Γ sur elle-même forme un groupe, noté $G(\Gamma)$.

Définitions et remarques analogues pour les sof.

DÉFINITION 3.*a*. — Étant données deux sef Γ et Γ', une application $\Gamma \to \Gamma'$ sera appelée « homomorphisme » si, pour tout $\theta \in \Theta$, $f^2(s(\theta)) = s'(f^{(1)}_*(\theta))$.

DÉFINITION 3.*b*. — Étant données deux sof $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ et $(\Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$, une application $(f_\lambda : \Gamma_\lambda \to \Gamma)_{\lambda \in \Lambda}$ sera appelée « *homomorphisme* » si chaque f_λ est un homomorphisme.

On énonce ci-dessous les définitions et les résultats seulement dans le cas des sef, ceux des sof étant évidents à partir de ceux-ci.

Dans le cas de Θ et Θ' convenablement spécialisés on peut également généraliser la notion d'anti-homomorphisme (ou fonction contravariante); eux-aussi seront des cas particuliers de nos applications 2.*a* (pour les sof, 2.*b*)

DÉFINITION 4.*a*. — Étant données deux sef Γ et Γ' telles que $I = I'$ et $T = T'$ et un homomorphisme $f : \Gamma \to \Gamma'$, on appellera f « *isomorphisme* » si l'application f est bijective. Automorphisme = isomorphisme $\Gamma \to \Gamma$.

Conséquences. — 1° Si $f : \Gamma \to \Gamma'$ est un isomorphisme, $f^{-1} : \Gamma' \to \Gamma$ est aussi un isomorphisme. 2° L'application composée de deux homomorphismes est un homomorphisme. 3° L'ensemble des automorphismes de Γ forme un sous-groupe, noté $G_0(\Gamma)$, de $G(\Gamma)$.

DÉFINITION 5.*a*. — 1° Étant données deux sef Γ et Γ', on dira que Γ' est une « *sous-structure* (ou *sous-sef*) *ensembliste* » ou « *s. s. e.* » de Γ si $I' \subseteq I$ $T' = T$, $A' \subseteq A$, $\Theta' \subseteq \Theta$, $B' \subseteq B$ et si s' est la restriction de s à (Θ', B').

La définition 5.*a* implique que $s(\Theta') \subseteq B'$, ce qui restreint le choix de (Θ', B')]. 2° Une s. s. e. Γ' de Γ sera dite « *pleine* » si Θ' est l'ensemble des $\theta \in \Theta$ tels que les $a_{\theta i} \in A'$.

Considérons un ensemble non vide de sef ayant le même T. La relation « Γ' *est une s. s. e.* (resp. *pleine*) *de* Γ » est une relation d'ordre sur cet ensemble, qui sera notée, abusivement, $\Gamma' \subseteq \Gamma$.

Étant données une sef Γ, une s. s. e. Γ' de Γ et une famille $(\Gamma_j)_{j \in J}$ de s. s. e. de Γ contenant Γ', il est immédiat que $s(\cup \Theta_j) \subseteq \cup B_j$ [resp $s(\cap \Theta_j) \subseteq \cap B_j$], donc que le quadruple ordonné $(\cup A_j, \cup \Theta_j, \cup B_j, s)$ [resp. $(\cap A_j, \cap \Theta_j, \cap B_j, s)$] est une sef, contenue entre Γ et Γ'.

DÉFINITION 6.*a* (resp. 7.*a*). — On appellera $(\cup A_j, \cup \Theta_j, \cup B_j, s)$ [resp. $(\cap A_j, \cap \Theta_j, \cap B_j, s)$] « *sef-réunion* » (resp. « *sef-intersection* ») de $(\Gamma_j)_{j \in J}$ et on la désignera par $\cup \Gamma_j$ (resp. $\cap \Gamma i$).

L'idempotence, l'associativité et la commutativité de $\cup$ (resp. $\cap$), la distributivité de $\cup$ (resp. $\cap$) par rapport à $\cap$ (resp. $\cup$) et la compatibilité de chacun des $\cup$, $\cap$ avec $\subseteq$ sont évidentes. Par contre, la définition d'un « complément » Γ_1 de $\Gamma_1 (\Gamma' \subseteq \Gamma_1 \subseteq \Gamma)$ dans l'ensemble des s. s. e. contenues entre Γ' et Γ est, en général, impossible (car, si $\Gamma' \subset \Gamma_1 \subset \Gamma$,

les hypothèses $\Gamma' \subseteq \Gamma_1^* \subseteq \Gamma$, $\Gamma_1 \cup \Gamma_1^* = \Gamma$ et $\Gamma_1 \cap \Gamma_1^*$ sont, en général, incompatibles). D'où, la

PROPOSITION 1.*a*. — *Soient* Γ *et* $\Gamma' \subseteq \Gamma$ *deux sef. L'ensemble des s. s. e.* (resp. pleines) *de* Γ *contenant* Γ', *muni de* $\subseteq$ *ou, ce qui est équivalent, de* $\cup$ *et de* $\cap$, *forme un treillis complet, distributif, avec l'élément minimum-neutre* Γ' (resp. l'intersection de tous les s. s. e. pleines de Γ contenant Γ') *et l'élément maximum-unité* Γ. *Ce treillis n'est pas, en général, complémenté.*

Considérons deux sef Γ et Γ' et une application $f : \Gamma \to \Gamma'$. Soit Γ_1 une s. s. e. de Γ. S'il arrive que $s'(f_*^{(1)}(\Theta_1)) \subseteq f^{(2)}(B_1)$, le quadruple ordonné $(f^{(1)}(A_1),\ f^{(1)}(\Theta_1),\ f^{(2)}(B_1),\ s')$ est une sef Γ'_1, qu'on peut supposer avoir $T'_1 = T'$ et par conséquent être une s. s. e. de Γ'; on posera alors $f(\Gamma_1) = \Gamma'_1$ (définition 8.*a*). Soit maintenant Γ'_2 une s. s. e. de Γ'. S'il arrive que $s\left(\overset{-1}{f_*^{(1)}}(\Theta'_2)\right) \subseteq \overset{-1}{f^{(2)}}(B'_2)$, le quadruple ordonné $\left(\overset{-1}{f^{(1)}}(A'_2),\ \overset{-1}{f_*^{(1)}}(\Theta'_2)\ \overset{-1}{f^{(2)}}(B'_2),\ s\right)$ est une sef Γ_2, qu'on peut supposer avoir $T_2 = T$ et par conséquent être une s. s. e. de Γ; on posera alors $\overset{-1}{f}(\Gamma'_2) = \Gamma_2$ (définition 9.*a*).

PROPOSITION 2.*a*. — *Soient* Γ *et* Γ' *deux sef et* $f : \Gamma \to \Gamma'$ *un homomorphisme. Alors :* 1° *pour toute s. s. e.* Γ_1 *de* Γ, $f(\Gamma_1)$ *est une s. s. e. de* Γ'; 2° *pour toute famille* $(\Gamma_j)_{j\in J}$ *de s. s. e. de* Γ, $f(\cup \Gamma_j) = \cup f(\Gamma_j)$; *si* $(\Gamma_j)_{j\in J}$ *est minorée,* $f(\cap \Gamma_j) \subseteq \cap f(\Gamma_j)$; 3° *pour toute s. s. e.* (resp. pleine) Γ'_1 *de* Γ', $\overset{-1}{f}(\Gamma'_1)$ *est une s. s. e.* (resp. pleine) *de* Γ; *et* 4° *pour toute famille* $(\Gamma'_j)_{j\in J}$ *de s. s. e. de* Γ', $\overset{-1}{f}(\cup \Gamma'_j) = \cup \overset{-1}{f}(\Gamma'_j)$; *si* $(\Gamma'_j)_{j\in J}$ *est minorée,* $\overset{-1}{f}(\cap \Gamma'_j) = \cap \overset{-1}{f}(\Gamma'_j)$.

Exemples de sef et de sof. — 1° Ensembles $\neq \emptyset$. 2° Applications. 3° Algèbres abstraites (ou, universelles) de G. Birkhoff. 4° Structures algébriques de Bourbaki. 5° Treillis complets; algèbres de Boole m-complètes (m, nombre cardinal infini) de Sikorski. 6° Treillis des ouverts d'un espace topologique. 7° Espaces topologiques munis de la convergence des « nets ». 8° Catégories d'Eilenberg et Mac Lane.

Les homomorphismes de sef ou de sof donnent ici, resp. 1° $f^{(1)} = f^{(2)}$. 3° (resp. 4° resp. 5°). Généralisation des homomorphismes (resp. représentations, resp. m-homomorphismes). 6° Si E et E' sont des espaces topologiques, $\sigma : E \to E'$ est continue si et seulement si $(\overset{-1}{\sigma}, \overset{-1}{\sigma})$ est un homomorphisme entre les treillis des ouverts de E' et de E. 7° Généralisation des applications continues, en vertu de la relation classique $\sigma(\lim) = \lim \sigma()$. 8° Généralisation des foncteurs covariants.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(21, *rue Saint-Demetrius à Psychico, Athènes, Grèce.*)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur l'ordre de grandeur des différences* $\psi(x) - x$ *et* $\pi(x) - li\,x$. Note (*) de M. **Émile Grosswald**, présentée par M. Jean Leray.

1. Notations.

$$\sum = \{\sigma \mid \zeta(\sigma + it) = 0\}; \qquad \theta = \lim_{\sigma \in \Sigma} \sup \sigma;$$

$$\Lambda(m) = \log p \quad \text{si } m = p^r \quad (0 < r \in \mathrm{Z},\ p \text{ nombre premier}), \quad \Lambda(m) = 0 \text{ autrement};$$

$$\psi(x) = \sum_{m<x} \Lambda(m)\ (x \notin \mathrm{Z}), \qquad \psi(n) = \frac{1}{2}\{\psi(n-0) + \psi(n+0)\} \quad (n \in \mathrm{Z});$$

$$\mathrm{N}(\sigma, t) = \text{nombre des zéros } \rho_\nu = \sigma_\nu + it_\nu \quad \text{de} \quad \zeta(s),$$

avec

$$\sigma_\nu > \sigma, \qquad 0 < t_\nu \leq t; \qquad li\,x = \int_2^x \frac{dy}{\log y}.$$

2. De θ on sait seulement que $1/2 \leq \theta \leq 1$, mais, quelle que soit la valeur exacte de θ dans cet intervalle, on sait [*voir*, (7), p. 231, ou (5), p. 388] que

$$(1) \qquad \psi(x) - x = \mathrm{O}(x^\theta \log^2 x).$$

Si l'hypothèse de Riemann est vraie (c'est-à-dire si $\theta = 1/2$), alors on ne peut pas espérer améliorer de beaucoup (1), car Littlewood a montré [(2),(6)]

$$(2) \qquad \psi(x) - x = \Omega_\pm\left(x^{\frac{1}{2}} \log\log\log x\right).$$

Vu le résultat de Littlewood, il paraît intéressant de constater qu'on a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Si* $\theta > 1/2$, *alors* (1) *peut être remplacé par*

$$(1') \qquad \psi(x) - x = \mathrm{O}(x^\theta).$$

De (1') *résulte immédiatement que, si* $\theta > 1/2$, *on ne peut pas espérer remplacer* (2) *par* $\psi(x) - x = \Omega_\pm(x^\theta \log\log\log x)$.

3. *Démonstration.* — Dans la formule de Riemann-von Mangoldt,

$$x - \psi(x) = 2\mathrm{S}(x) + \frac{\zeta'}{\zeta}(0) + \frac{1}{2}\log(1 - x^{-2}),$$

on a

$$\frac{\zeta'}{\zeta}(0) + \frac{1}{2}\log(1 - x^{-2}) = \mathrm{O}(1)$$

et $2\mathrm{S}(x)$ est une somme infinie, définie par $2\mathrm{S}(x) = \lim_{\mu \to \infty} \sum_{|t_\nu \leq \mathrm{T}_\mu|} x^{\rho_\nu}/\rho_\nu$, limite qui existe [*voir* (5)] si $\mathrm{T}_\mu \to \infty$ par certains ensembles de valeurs.

Pour obtenir (1′) il suffit d'évaluer soigneusement $S(x)$, à l'aide du théorème d'Ingham [(3) ou (8), p. 203] :

$$\text{(3)} \qquad N(\sigma, t) = O(t^{\alpha} \log^5 t), \qquad \text{où } \alpha = \frac{3(1-\sigma)}{2-\sigma}.$$

En $S(x)$ on peut grouper ensemble les termes correspondant à des racines conjuguées et (en écrivant T pour T_μ) on obtient

$$S(x) = \sum_{0<t_\nu \leqq T} \frac{x^{\sigma_\nu}}{\sigma_\nu^2 + t_\nu^2} \{ \sigma_\nu \cos(t_\nu \log x) + t_\nu \sin(t_\nu \log x) \} = \sum\nolimits^1 + \sum\nolimits^2.$$

Ici

$$\left| \sum\nolimits^1 \right| = \left| \sum_{0<t_\nu \leqq T} \frac{x^{\sigma_\nu}}{\sigma_\nu^2 + t_\nu^2} \sigma_\nu \cos(t_\nu \log x) \right| \leqq x^{\theta} \sum_{0<t_\nu \leqq T} t_\nu^{-2}.$$

On sait [*voir* (8), p. 181] que la dernière somme converge dans le sens usuel lorsque $T \to \infty$; donc, $\sum^1 = O(x^\theta)$. Soit maintenant $\varepsilon > 0$, suffisamment petit (valeur à être choisie plus tard); alors

$$\left| \sum\nolimits^2 \right| = \left| \sum_{0<t_\nu \leqq T} \frac{x^{\sigma_\nu}}{\sigma_\nu^2 + t_\nu^2} t_\nu \sin(t_\nu \log x) \right| \leqq \sum_{0<t_\nu \leqq T} x^{\sigma_\nu} t_\nu^{-1} = \sum_{\substack{\sigma_\nu \leqq \theta - \varepsilon \\ 0<t_\nu \leqq T}}^{3} + \sum_{\substack{\theta - \varepsilon < \sigma_\nu \leqq \theta \\ 0<t_\nu \leqq T}}^{4}.$$

$\sum^3$ est évaluée d'après le procédé classique [*voir* (5)]; on trouve donc, d'après (1), que

$$\sum\nolimits^3 = O(x^{\theta-\varepsilon} \log^2 x) = O(x^\theta).$$

Enfin,

$$\sum\nolimits^4 \leqq x^\theta \sum_{\substack{0<t_\nu \leqq T \\ \sigma_\nu > \theta - \varepsilon}} t_\nu^{-1} = x^\theta \sum\nolimits^5.$$

Soit

$$U = \liminf_{\substack{\rho_\nu = \sigma_\nu + i t_\nu \\ \sigma_\nu > \theta - \varepsilon}} |t_\nu|; \qquad \text{alors} \quad \sum\nolimits^5 = \int_{U-0}^{T} t^{-1} dN(\theta - \varepsilon, t).$$

Cette intégrale de Stieltjes s'intègre par parties et, en tenant compte de (3) on obtient

$$\sum\nolimits^5 = t^{-1} N(\theta - \varepsilon, t) |_{U-0}^{T} + \int_U^T t^{-2} N(\theta - \varepsilon, t)\, dt = T^{-1} N(\theta - \varepsilon, T) + O\left\{ \int_U^T t^\beta \log^5 t\, dt, \right.$$

où

$$\beta = -2 + \alpha = -1 - \frac{2\sigma - 1}{2 - \sigma} = -1 - \gamma, \qquad \text{avec} \quad \gamma = \frac{2(\theta - \varepsilon) - 1}{2 - (\theta - \varepsilon)};$$

donc, observant que

$$T^{-1} N(\theta - \varepsilon, T) = O(T^{-\gamma}), \qquad \sum\nolimits^5 = O(T^{-\gamma}) + O\left(\int_U^T t^{-1-\gamma} \log^5 t\, dt \right).$$

Comme $\theta > 1/2$ (et c'est ici qu'on utilise cette hypothèse essentielle), on peut choisir, par exemple, $\varepsilon = (1/2)[\theta - (1/2)] \cdot (> 0)$; ceci donne $\gamma = 2(2\theta - 1)/(7 - 2\theta) > 0$, de sorte que, pour $T \to \infty$, $\sum^{3} = O(1)$, $\sum^{4} = O(x^{\theta})$, $\sum^{2} = O(x^{\theta})$, et le théorème est démontré.

4. Si $\theta > 1/2$, on trouve à la place du théorème de Littlewood, le suivant :

Théorème 2. — *Si $\theta > 1/2$ et s'il y a des zéros $\rho_\nu = \sigma_\nu + it_\nu$ de $\zeta(s)$ avec $\sigma_\nu = \theta$, alors*

$$\psi(x) - x = \Omega_{\pm}(x^{\theta}). \tag{2'}$$

La démonstration utilise la variante suivante ([1]), bien facile à prouver, d'un théorème de Landau ([4]).

Théorème A. — *Soit $f(x)$ une fonction de x, réelle pour $a \leqq x < +\infty$ et telle que l'intégrale $\int_a^{\infty} f(x)\,x^{-s}\,dx$ converge dans un demi-plan $\sigma \geqq \sigma_0$. Supposons aussi que la fonction $F(s)$, représentée pour $\sigma \geqq \sigma_0$ par l'intégrale, soit holomorphe pour $\sigma > \tau$, et que $\lim_{\sigma \to \tau+} F(\sigma) = +\infty$. Alors, s'il y a un $t \neq 0$ tel que $\limsup_{\sigma \to \tau+} |F(\sigma + it)/F(\sigma)| > 1$, $f(x)$ change de signe pour des valeurs arbitrairement grandes de x.*

Démonstration du théorème 2. — Observons que, pour $\sigma > 1$, et C constant

$$F(s) = \int_1^{\infty} (\psi(x) - x + Cx^{\theta})\,x^{-1-s}\,dx = -\left(\frac{\zeta'(s)}{s\zeta(s)} + \frac{1}{s-1}\right) + \frac{C}{s-\theta}.$$

Pour $s = 1$, le dernier crochet est holomorphe; donc, $F(s)$ est holomorphe pour $\sigma > \theta$; sur l'abscisse $\sigma = \theta$ il y a le pôle d'ordre 1, $s = \theta$, avec le résidu C et aussi (par une hypothèse du théorème à prouver), des pôles $s = \rho_\nu = \theta + it_\nu$, tous d'ordre 1 et de résidus k_ν/ρ_ν [k_ν = multiplicité de ρ_ν comme zéro de $\zeta(s)$]. Donc, $F(s)$ satisfait aux hypothèses du théorème A, à condition de prendre $|C| < \limsup_{\rho_\nu = \theta + it_\nu} (k_\nu |\rho_\nu|^{-1})$. Il résulte que $\psi(x) - x + Cx^{\theta}$ change de signe pour une suite infinie de valeurs de x, quel que soit le signe de la constante réelle C suffisamment petite, et le théorème 2 est démontré.

5. Par des méthodes classiques on obtient des théorèmes précédents le

Corollaire. — *a.* Si $\theta > 1/2$, alors

$$\pi(x) - li\,x = o\left(\frac{x^{\theta}}{\log x}\right);$$

b. Si $\theta > 1/2$ et si $\zeta(s)$ a des zéros $\rho_\nu = \theta + it_\nu$, alors

$$\pi(x) - li\,x = \Omega_{\pm}\left(\frac{x^{\theta}}{\log x}\right).$$

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) E. GROSSWALD, (à paraître).

(2) G. H. HARDY et J. E. LITTLEWOOD, *Acta Math.*, t. 41, 1918, p. 119-196.

(3) A. E. INGHAM, *Quart. J. Math.*, Oxford, 11, 1940, p. 291-292.

(4) E. LANDAU, *Math. Ann.*, 61, 1905, p. 527-550.

(5) E. LANDAU, *Handbuch der Lehre von der Verteilung der Primzahlen*, B. G. Teubner, Leipzig-Berlin, 1909.

(6) J. E. LITTLEWOOD, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1869.

(7) K. PRACHAR, *Primzahlverteilung*, Springer Verlag, Berlin, 1957.

(8) E. C. TITCHMARSH, *The Theory of the Riemann Zeta-Function*, the Clarendon Press, Oxford, 1951.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Curie*, *Paris*, 5e.)

ALGÈBRE. — *La structure des fonctions de plusieurs variables sur un ensemble fini.* Note (*) de M. **Ivo Rosenberg**, présentée par M. Jean Leray.

Condition nécessaire et suffisante pour qu'un ensemble de fonctions de plusieurs variables sur un ensemble fini soit complet (un ensemble de Sheffer).

Soit k un nombre naturel. Désignons $E_k = \{0, 1, \ldots, k-1\}$. Chaque fonction avec les valeurs dans E_k et dont les variables parcourent E_k s'appelle une fonction de la logique à k-valeurs. Soit A un ensemble de fonctions de la logique à k-valeurs. A s'appelle un ensemble complet (ensemble de Sheffer) si chaque fonction f de la logique à k-valeurs est une superposition (composition) des fonctions de A, c'est-à-dire que nous pouvons obtenir f en substituant les fonctions de A les unes dans les autres et en identifiant certaines variables dans les fonctions ainsi obtenues.

En 1921, Post [3] a trouvé la condition nécesssaire et suffisante pour qu'un ensemble de fonctions de la logique à deux valeurs ($k = 2$) soit complet. Le même problème pour $k = 3$ a résolu Jablonskij [1] en 1953. Pour le cas général, il faut introduire les notions suivantes. Soit $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ une fonction de la logique à k-valeurs.

Soit $\leqq$ une relation d'ordre partiel (c'est-à-dire une relation binaire, réflexive, transitive et antisymétrique) sur E_k. On dit [2] que f est *monotone* par rapport à $\leqq$ si pour tous les $a_i \leqq b_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ on a

$$f(a_1, a_2, \ldots, a_n) \leqq f(b_1, b_2, \ldots, b_n).$$

Soit s une permutation de E_k. Nous disons [1] que f est *autoduale* par rapport à s si pour tous les $a_1, a_2, \ldots, a_n, b_1, b_2, \ldots, b_n \in E_k$, on a

$$s^{-1}(f(s(a_1), s(a_2), \ldots, s(a_n))) = f(a_1, a_2, \ldots, a_n).$$

Soit G un groupe abélien sur E_k. Nous disons que f est *quasi linéaire* par rapport à G si pour tous les $a_1, a_2, \ldots, a_n, b_1, b_2, \ldots, b_n \in E_k$ on a

$$f(a_1 + b_1, a_2 + b_2, \ldots, a_n + b_n) = f(a_1, a_2, \ldots, a_n) + f(b_1, b_2, \ldots, b_n) - f(0, 0, \ldots, 0),$$

où $+$ et $-$ signifient l'addition et la soustraction dans G et où 0 est l'élémentzéro de G.

L'équivalence est une relation binaire qui est réflexive, transitive et symétrique. L'équivalence $\equiv$ sur E_k s'appelle *universelle* si $a \equiv b$ pour tous les $a, b \in E_k$. La relation de l'égalité s'appelle *équivalence triviale*.

Soit h un nombre naturel. Chaque sous-ensemble du produit cartésien $E_k^h = E_k \times E_k \times \ldots \times E_k$ s'appelle une relation de degré h sur E_k. Soit ρ une relation du degré h sur E_k. Nous disons que f *respecte* ρ si pour tous les $(a_0^i, a_1^i, \ldots, a_{h-1}^i) \in \rho\ (i = 1, 2, \ldots, n)$, on a

$$(f(a_0^1, a_0^2, \ldots, a_0^n), f(a_1^1, a_1^2, \ldots, a_1^n), \ldots, f(a_{h-1}^1, a_{h-1}^2, \ldots, a_{h-1}^n)) \in \rho.$$

Nous disons que ρ est *totalement réflexive* si ρ contient chaque $(a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}) \in E_k^h$ tel que parmi les $a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}$ au moins deux éléments sont égaux. Nous disons que ρ est *totalement symétrique* si pour toute permutation p de E_h nous avons

$$(a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}) \in \rho \iff (a_{p(0)}, a_{p(1)}, \ldots, a_{p(h-1)}) \in \rho.$$

Nous disons que ρ est *centrale* si ρ est totalement réflexive et totalement symétrique et s'il existe un élément $c \in E_k$ tel que $(a_0, a_1, \ldots, a_{h-2}, c) \in \rho$ pour tous les $a_0, a_1, \ldots, a_{h-2} \in E_k$.

Soit $k = h^m$, où $h > 1$ et m sont des nombres naturels. Nous pouvons exprimer chaque $b \in E_k$ d'une manière unique sous la forme

$$b = b_{m-1} h^{m-1} + b_{m-2} h^{m-2} + \ldots + b_1 h + b_0, \qquad \text{où} \quad b_0, b_1, \ldots, b_{m-1} \in E_h.$$

Ici nous appelons b_l le $l^{\text{ième}}$ chiffre de b $(l = 0, 1, \ldots, m-1)$. Nous définissons la *relation élémentaire* de degré h comme il suit : $(a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}) \in \zeta \iff$ pour chaque $l = 0, 1, \ldots, m-1$ parmi les $l^{\text{ièmes}}$ chiffres de $a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}$ au moins deux sont égales.

Voici un exemple. Soit $h = 3$, $m = 2$, $k = 3^2$ et ζ soit la relation élémentaire de degré 3 sur E_9. Donc on a $(4, 6, 7) \in \zeta$ parce que les $0^{\text{ièmes}}$ chiffres de ces nombres sont 1, 0, 1 et les premiers chiffres sont 1, 2, 2. Mais on a $(5, 0, 9) \overline{\in} \zeta$ parce que les premiers chiffres de ces nombres sont 1, 0, 2.

Nous disons qu'une relation ρ de degré h sur E_k est *strictement homomorphe* avec une relation ρ^* de degré h sur E_{k^*} s'il existe une application φ de E_k sur E_{k^*} qui jouit de la propriété suivante :

$$(a_0, a_1, \ldots, a_{h-1}) \in \rho \iff (\varphi(a_0), \varphi(a_1), \ldots, \varphi(a_{h-1})) \in \rho^*.$$

Maintenant nous pouvons formuler le résultat principal :

Théorème. — *Soit $k > 2$. Pour qu'un ensemble de fonctions de la logique à k-valeurs soit complet, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient satisfaites :*

1° *Pour chaque relation d'ordre partiel sur E_k possédant un plus grand et un plus petit élément,* A *contient une fonction qui n'est pas monotone par rapport à cette relation.*

2° *Pour chaque permutation s de E_k qui se compose de cycles de la même longueur première,* A *contient une fonction qui n'est pas autoduale par rapport à s.*

3° *Si $k = p^m$ (où p est premier et m naturel), alors pour chaque groupe abélien* G *d'ordre p sur E_k,* A *contient une fonction qui n'est pas quasi linéaire par rapport à* G.

4° *Pour chaque équivalence sur E_k qui n'est ni universelle ni triviale,* A *contient une fonction qui ne respecte pas cette relation.*

5° *Pour chaque relation centrale de degré h $(1 \leq h \leq k)$ sur E_k,* A *contient une fonction qui ne respecte pas cette relation.*

6° *Pour chaque relation de degré h* $(3 \leq h \leq k)$ *sur* E_k *qui est homomorphe avec une relation élémentaire du degré h sur* E_{hm}, A *contient une fonction qui ne respecte pas cette relation.*

On dit qu'une fonction f de la logique à k-valeurs est une fonction de Sheffer, si $A = \{f\}$ est complet. Notre théorème donne la condition nécessaire et suffisante pour que f soit une fonction de Sheffer.

Nous déduisons le théorème en utilisant les résultats et les notions introduites par Jablonskij (1). Pour la démonstration qui est très longue, il était nécessaire d'utiliser les relations de degrés plus hauts et de généraliser la notion du produit interne des relation binaires.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) S. V. JABLONSKIJ, *Tr. Matem. in-ta Steklova*, 51, n° 5, 1958, p. 5-142.
(2) V. V. MARTYNJUK, *Problemy kibernetiki*, Moscou, 3, 1960, p. 49-60.
(3) E. POST, *Amer. J. Math.*, 43, 1921, p. 163-185.

(*École polytechnique*,
131, *Koněvova, Brno, Tchécoslovaquie*.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Homologie des extensions de groupes.* Note (*) de M. **Michel André** [1], présentée par M. Jean Leray.

Étant donné une extension de groupes $K \to G \to S$, il est possible de calculer les groupes d'homologie $H_n(G, M)$ en munissant d'une différentielle convenable le produit tensoriel $C_*(K, M) \otimes C_*(S, Z)$ — groupes des chaînes non homogènes, non normalisées de K dans M et de S dans Z —.

Une remarque sur les extensions. — Considérons une extension de groupes $K \to G \to S$ et choisissons un relèvement $r : S \to G$. En général, il ne peut s'agir d'un homomorphisme et je vais utiliser ce fait pour construire diverses applications. D'une part, considérons l'application

$$r_\lambda : \underbrace{S \times S \times \ldots \times S}_{\lambda \text{ fois}} \to G \qquad (\lambda \geqq 1)$$

qui envoie $(s_1, s_2, \ldots, s_\lambda)$ sur $rs_1 . rs_2 \ldots rs_\lambda$. D'autre part, considérons l'application

$$\pi_j^\lambda : \underbrace{S \times S \times \ldots \times S}_{\lambda \text{ fois}} \to \underbrace{S \times S \times \ldots \times S}_{(\lambda-1) \text{ fois}} \qquad (\lambda > j \geqq 1)$$

qui envoie $(s_1, s_2, \ldots, s_\lambda)$ sur $(s_1, s_2, \ldots, s_j s_{j+1}, \ldots, s_\lambda)$. En général, les applications $r_{\lambda-1} \circ \pi_j^\lambda$ et r_λ ne sont pas identiques. Mais leur différence est à valeurs dans K :

$$[(r_{\lambda-1} \circ \pi_j^\lambda)(s_1, s_2, \ldots, s_\lambda)]^{-1} r_\lambda (s_1, s_2, \ldots, s_\lambda)$$

est un élément du sous-groupe normal K de G. Ceci étant, considérons un ensemble d'entiers du type suivant :

$$1 \leqq j_1 \leqq 1, \quad 1 \leqq j_2 \leqq 2, \quad \ldots, \quad 1 \leqq j_\beta \leqq \beta, \quad \ldots, \quad 1 \leqq j_{\lambda-1} \leqq \lambda - 1$$

noté $\langle j_1, j_2, \ldots, j_{\lambda-1} \rangle$. Un tel ensemble détermine une et une seule manière de faire le produit de λ éléments dans une algèbre non associative, l'ordre dans lequel les produits partiels sont effectués étant précisé : par exemple à $((ab)_1(cd)_2)_3$ correspond $(1, 2, 1)$ et à $((ab)_2(cd)_1)_3$, $(1, 1, 3)$. Cette remarque n'intervient pas dans la suite et essaie seulement d'éclairer la situation. Avec $\langle j_1, j_2, \ldots, j_{\lambda-1} \rangle = j$ considérons les applications suivantes :

$$r_\beta \circ \pi_{j_\beta}^{\beta+1} \circ \ldots \circ \pi_{j_{\lambda-1}}^\lambda = \rho_\beta^j : \underbrace{S \times S \times \ldots \times S}_{\lambda \text{ fois}} \to G \qquad (1 \leqq \beta \leqq \lambda),$$

où $\rho_\beta^j = \rho_\beta \langle j_1, j_2, \ldots, j_{\lambda-1} \rangle$ si l'on veut être plus précis. D'après ce qui a été dit ci-dessus, les applications $[\rho_\beta^j]^{-1} . \rho_{\beta+1}^j$ sont à valeurs dans K. Ce sont les applications ρ_β^j qui seront utilisées par la suite.

Résultat. — Considérons toujours l'extension $E : K \to G \to S$ avec le relèvement r et, en outre, un G-module à droite M. Appelons C_* le foncteur

« complexe des chaînes non homogènes, non normalisées ». Ainsi l'homologie du complexe $C_*(G, M)$ donne les groupes d'homologie $H_n(G, M)$. Je vais calculer ces groupes en faisant usage de l'extension (et du relèvement), c'est-à-dire en réduisant le rôle de G au minimum et en faisant usage de K et de S largement. Posons

$$C_n(E, r, M) = \sum_{p+q=n} C_p(K, M) \otimes_Z C_q(S, Z),$$

où M est le K-module obtenu par restriction et le second Z, le S-module trivial. On peut aussi écrire

$$C_n(E, r, M) = \sum_{(k_1, k_2, \ldots, k_p, s_1, s_2, \ldots, s_q) p+q=n} M$$

(on fait la somme directe de M avec lui-même autant de fois qu'il y a d'éléments dans $\underbrace{K\times\ldots\times K}_{p \text{ fois}}\times \underbrace{S\times\ldots\times S}_{(n-p) \text{ fois}}$, p variable).

Il s'agit maintenant de définir une différentielle ∂ pour $C_*(E, r, M)$, puis de vérifier qu'on obtient les groupes d'homologie $H_n(G, M)$. On aura $\partial = \sum_0^\infty \partial_\lambda$ avec ∂_λ de degré $\lambda - 1$ en p et $-\lambda$ en q. Le terme ∂_0 correspond à la différentielle de $C_*(K, M)$: l'élément m de M correspondant à $(k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q)$ est envoyé sur la somme des éléments suivants :

$$\begin{cases} mk_1 \text{ de M} & \text{correspondant à } (k_2, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q), \\ (-1)^i m \text{ de M} & \text{correspondant à } (k_1, \ldots, k_i k_{i+1}, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q) \quad \text{avec } 1 \leq i \leq p-1, \\ (-1)^p m \text{ de M} & \text{correspondant à } (k_1, \ldots, k_{p-1} | s_1, \ldots, s_q). \end{cases}$$

Le terme ∂_1 est l'homomorphisme suivant (en général $\partial_1 \circ \partial_1 \neq 0$ et l'on est amené à introduire $\partial_2, \partial_3, \ldots$) : l'élément m de M correspondant à $(k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q)$ est envoyé sur la somme des éléments suivants :

$$\begin{cases} (-1)^p mr(s_1) \text{ de M} & \text{correspondant à } (r(s_1)^{-1} k_1 r(s_1), \ldots, r(s_1)^{-1} k_p r(s_1) | s_2, \ldots, s_q), \\ (-1)^{p+i} m \text{ de M} & \text{correspondant à } (k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_i s_{i+1}, \ldots, s_q) \quad \text{avec } 1 \leq i \leq q-1, \\ (-1)^{p+q} m \text{ de M} & \text{correspondant à } (k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_{q-1}). \end{cases}$$

Quant au terme général ∂_λ, $\lambda \geq 2$, il est le suivant. Rappelons que $j = \langle j_1, \ldots, j_{\lambda-1} \rangle$ désigne un ensemble de $\lambda - 1$ entiers soumis aux conditions $1 \leq j_\beta \leq \beta$. De même, $i = [i_1, \ldots, i_{\lambda-1}]$ désigne un ensemble de $\lambda - 1$ entiers soumis aux conditions

$$0 \leq i_1 \leq \ldots \leq i_\alpha \leq i_{\alpha+1} \leq \ldots \leq i_{\lambda-1} \leq p \qquad (\dim i = p).$$

Alors ∂_λ envoie l'élément m de M correspondant à $(k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q)$ sur 0 si $\lambda > q$ ou sur la somme des éléments suivants si $\lambda \leq q$:

$$(-1)^{\sum i_\alpha + \sum j_\beta + \frac{1}{2}\lambda(\lambda+1) + \lambda p + 1} m \rho_i^j (s_1, \ldots, s_\lambda)$$

de M correspondant à

$$(\rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_1\rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda), \ldots, \rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_{i_1}\rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda),$$
$$\rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}\rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda),$$
$$\rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_{i_1+1}\rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda), \ldots \rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_{i_2}\rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda),$$
$$\rho_2^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}\rho_3^j(s_1, \ldots, s_\lambda), \ldots,$$
$$\rho_{\lambda-1}^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}\rho_\lambda^j(s_1, \ldots, s_\lambda), \rho_\lambda^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_{i_{\lambda-1}+1}\rho_\lambda^j(s_1, \ldots, s_\lambda), \ldots,$$
$$\rho_\lambda^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1}k_p\rho_\lambda^j(s_1, \ldots, s_\lambda) \mid s_{\lambda+1}, s_{\lambda+2}, \ldots, s_q),$$

avec $j = \langle j_1, j_2, \ldots, j_{\lambda-1} \rangle$ et $i = [i_1, i_2, \ldots, i_{\lambda-1}]$ variables (dim i fixée $= p$). Par exemple le terme ∂_2 envoie m de M correspondant à $(k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q)$ sur la somme des éléments suivants : $(-1)^{l+1} mr(s_1 s_2)$ de M correspondant à

$$(r(s_1 s_2)^{-1}k_1 r(s_1 s_2), \ldots, r(s_1 s_2)^{-1}k_l r(s_1 s_2), r(s_1 s_2)^{-1} r(s_1)\, r(s_2),$$
$$r(s_2)^{-1} r(s_1)^{-1} k_{l+1} r(s_1)\, r(s_2), \ldots, r(s_2)^{-1} r(s_1)^{-1} k_p r(s_1)\, r(s_2) \mid s_3, \ldots, s_q),$$

avec l variable $(0 \leq l \leq p)$.

Théorème. — *L'endomorphisme* ∂ *de* $C_*(E, r, M)$ *est une différentielle. Les groupes d'homologie* $H_n(E, r, M)$ *sont isomorphes aux groupes d'homologie* $H_n(G, M)$.

Démonstration. — Le point le plus laborieux est de démontrer que $\partial\partial = 0$. On peut le faire soit directement, soit après avoir amélioré la présentation de ∂. En effet, en dépit des apparences (G-module M quelconque), on peut utiliser les méthodes du produit tordu ([3]) et présenter ∂ au moyen d'une cochaîne de Brown : $C_*(S, Z) \to C_*(K, Z(G))$, où $Z(G)$ est l'anneau du groupe G, avec $C_*(K, Z(G)) \cong C_*([G, K], Z)$, le groupe simplicial $[G, K]$ étant à définir. Ainsi $\partial\partial = 0$ et les groupes d'homologie $H_n(E, r, M)$ sont bien définis. En fait, comme pour les groupes $H_n(G, M)$, on obtient un ∂-foncteur. En utilisant ∂_0 et ∂_1 seulement on voit facilement que $H_0(E, r, M) \cong H_0(G, M)$; il en sera de même en toute dimension si $H_n(E, r, M)$ est nul pour $n > 0$ et $M = Z(G)$. Considérons le complexe $C_*(E, r, M)$ et filtrons-le au moyen du degré q (le degré en S). Il en découle une suite spectrale débutant comme celle de Hochschild-Serre (il suffit de connaître explicitement ∂_0 et ∂_1 pour le voir)

$$H_q(S, H_p(K, M)) \underset{q}{\Rightarrow} H_n(E, r, M)$$

Il est clair que si $M = Z(G)$, le terme de gauche est nul, sauf si $p = q = 0$; donc $H_n(E, r, M) = 0$ pour $n > 0$ dans ce cas et le théorème est démontré.

On a un résultat analogue avec les chaînes non-homogènes normalisées si l'on choisit un relèvement avec $r(e) = e$ (unités de S et de G).

Cas particulier. — Supposons K abélien et M trivial comme K-module : $mk = m$. Ainsi K et M sont deux S-modules : $ks = r(s)^{-1}kr(s)$ et $ms = mr(s)$. On sait qu'un 2-cocycle ω de $C^2(S, K)$ caractérise entièrement l'extension

en question : $r(s_1)\,r(s_2) = r(s_1 s_2)\,\omega(s_1, s_2)$. Alors l'expression de ∂_λ se simplifie :

$$m\rho_1^j(s_1, \ldots, s_\lambda) \quad \text{devient } m s_1 s_2 \ldots s_\lambda,$$

$$\rho_\nu^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1} k_\mu \rho_\nu^j(s_1, \ldots, s_\lambda) \quad \text{devient } k_\mu s_1 s_2 \ldots s_\lambda,$$

$$\rho_\nu^j(s_1, \ldots, s_\lambda)^{-1} \rho_{\nu+1}^j(s_1, \ldots, s_\lambda) \quad \text{a la forme } \omega(s_x s_{x+1} \ldots s_y, s_{y+1} s_{y+2} \ldots s_z)\, s_{z+1} s_{z+2} \ldots s_\lambda.$$

Par exemple le terme ∂_2 envoie l'élément m de M correspondant à $(k_1, \ldots, k_p | s_1, \ldots, s_q)$ sur la somme des éléments suivants $(0 \leq l \leq p)$:

$$(-1)^{l+1} m s_1 s_2 \text{ de M correspondant à } (k_1 s_1 s_2, \ldots, k_l s_1 s_2, \omega(s_1, s_2), k_{l+1} s_1 s_2, \ldots, k_p s_1 s_2 | s_3, \ldots, s_q).$$

A l'aide de ∂_0, ∂_1, ∂_2, dans ce cas particulier, on calcule la différentielle d_2 de la suite spectrale de Hochschild-Serre d'une manière simple [*voir* (2)].

Remarque. — Pour les algèbres de Lie, on a un résultat analogue, mais $\partial = \partial_0 + \partial_1 + \partial_2$, ce qui est réjouissant.

(*) Séance du 22 mars 1965.
(1) U. S. National Science Foundation G. P.-3685.

(2) M. André, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2669.
(3) R. H. Szczarba, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 100, 1961, p. 197-215.

(*Cornell University, Ithaca, New York.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégories relatives.*

Note (*) de M. **Jean Bénabou**, présentée par M. Jean Leray.

Dans les catégories usuelles, on sait associer à tout couple d'objets, un objet $\mathcal{H}om(X, Y)$ d'une catégorie avec multiplication, et des accouplements : $\mathcal{H}om(X, Y) \otimes \mathcal{H}om(Y, Z) \to \mathcal{H}om(X, Z)$. Dans certains cas, $\mathcal{H}om(X, Y)$ est l'ensemble $\mathrm{Hom}(X, Y)$ muni de structures, mais dans tous les cas, $\mathcal{H}om(X, Y)$ est « plus intéressant » que $\mathrm{Hom}(X, Y)$, et la donnée pour une classe *d'objets* des $\mathcal{H}om(X, Y)$ détermine les *morphismes* de la catégorie « que l'on a en vue ».

1. Définition 1. — Soit $\mathcal{M} = (\mathcal{A}, \otimes, \Lambda, \theta, \gamma, \delta)$ une c. m. ([1]). Une *catégorie relative à* $\mathcal{M}$, ou $\mathcal{M}$*-catégorie*, $\mathcal{C}$ est définie par :

(1) Un ensemble noté $\mathrm{Ob}(\mathcal{C})$, d'éléments X, Y, ..., dits *objets* de $\mathcal{C}$.

(2) $\forall X, Y \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$, un objet de $\mathcal{A}$, noté $\mathcal{H}om_{\mathcal{C}}(X, Y)$ ou $\mathcal{C}(X, Y)$.

(3) $\forall X, Y, Z \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$, une flèche de $\mathcal{A}$, notée $c(X, Y, Z)$ ou c,

$$c(X, Y, Z) : \ \mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Z) \to \mathcal{C}(X, Z).$$

(4) $\forall X \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ un *point* de $\mathcal{C}(X, X)$ [(2), Déf 2. (1)] c'est-à-dire un morphisme.

$$i_{\mathcal{C}}(X) = i(X) : \ \Lambda \to \mathcal{C}(X, X),$$

tels que $\forall X, Y, Z, T \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ les diagrammes ci-dessous commutent.

$$\begin{array}{ccccc}
(\mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Z)) \otimes \mathcal{C}(Z, T) & \xrightarrow{c \otimes 1} & \mathcal{C}(X, Z) \otimes \mathcal{C}(Z, T) & \searrow^{c} & \\
\theta \wr \downarrow & & & & \mathcal{C}(X, T) \\
\mathcal{C}(X, Y) \otimes (\mathcal{C}(Y, Z) \otimes \mathcal{C}(Z, T)) & \xrightarrow{1 \otimes c} & \mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, T) & \nearrow_{c} &
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
& \mathcal{C}(X, X) \otimes \mathcal{C}(X, Y) & \\
{}^{i(X) \otimes 1}\nearrow & & \searrow^{c} \\
\Lambda \otimes \mathcal{C}(X, Y) & \xrightarrow[\sim]{\gamma} & \mathcal{C}(X, Y)
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccc}
& \mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Y) & \\
{}^{1 \otimes i(Y)}\nearrow & & \searrow^{c} \\
\mathcal{C}(X, \Lambda) \otimes \Lambda & \xrightarrow[\sim]{\delta} & \mathcal{C}(Y, Y)
\end{array}$$

Exemples.

(1) Si $\mathcal{M} = \mathcal{E}$ns (catégorie **E***ns* des ensembles avec pour multiplication le produit) les $\mathcal{M}$-catégories sont les catégories

(2) Si $\mathcal{M} = \mathcal{E}$ns Ponct (catégorie **E***ns Ponct.* des ensembles pointés, avec pour multiplication le produit contracté $\#$) les $\mathcal{M}$-catégories sont les catégories « à O-morphismes ».

(3) Si $\mathcal{M} = \mathcal{A}$b (catégorie **A***b* des groupes abéliens, munie du produit tensoriel) les $\mathcal{M}$-catégories sont les catégories préadditives.

(4) Si $\mathcal{M} = \mathcal{A}$b Grad (groupes abéliens gradués, avec le produit tensoriel gradué) on obtient les catégories préadditives graduées.

(5) Si $\mathcal{M} = \mathcal{C}$at (« catégorie des catégories » avec le produit cartésien) les $\mathcal{M}$-catégories sont les 2-catégories (3) [*voir* aussi (4)].

(6) Soit $\mathcal{M} = \mathcal{T}$op (catégorie **Top** des espaces topologiques, munie du produit cartésien). $\forall X, Y \in \mathrm{Ob}(\mathcal{M})$, $\mathcal{H}om(X, Y)$ est l'ensemble $\mathrm{Hom}(X, Y)$ muni de la topologie « compacte-ouverte ».

2. Constructions de $\mathcal{M}$-catégories. Catégories sous-jacentes. — Soit $\mathcal{C}$ une $\mathcal{M}$-catégorie, $\mathcal{C}'_0$ un ensemble et $f : \mathcal{C}'_0 \to \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ une

application. Si $X', Y', Z' \in \mathcal{C}'_0$ on pose

$$\mathcal{C}'(X', Y') = \mathcal{C}(fX', fY'); \qquad i_{\mathcal{C}'}(X') = i_{\mathcal{C}}(fX'); \qquad c'(X', Y', Z') = c(fX', fY', fZ').$$

THÉORÈME 1. — *$\mathcal{C}'$ est une $\mathfrak{M}$-catégorie* [dite *induite par f* et notée $f^*(\mathcal{C})$].

Soient $\mathcal{C}$ une $\mathfrak{M}$-catégorie, $\mathfrak{M} = (\bar{\mathfrak{A}}, \bar{\otimes}, \bar{0}, \bar{\gamma}, \bar{\delta})$ une c. m. et $\Phi = (F, \varphi, \lambda)$ un morphisme de c. m. de $\mathfrak{M}$ dans $\bar{\mathfrak{M}}$ [(1); Déf. 3]. Si $X, Y, Z \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$, notons $\bar{\mathcal{C}}(X, Y) = F(\mathcal{C}(X, Y))$, $\bar{c}(X, Y, Z)$ le morphisme composé :

$$F(\mathcal{C}(X, Y)) \bar{\otimes} F(\mathcal{C}(Y, Z)) \xrightarrow{\varphi} F(\mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Z)) \xrightarrow{F(c)} F(\mathcal{C}(X, Z))$$

et $i_{\bar{\mathcal{C}}}(X)$ le composé

$$\bar{\Lambda} \xrightarrow{\lambda} F(\Lambda) \xrightarrow{F(i_{\mathcal{C}}(X))} F(\mathcal{C}(X, X)) = \bar{\mathcal{C}}(X, X).$$

THÉORÈME 2. — *$\bar{\mathcal{C}}$ est une $\bar{\mathfrak{M}}$-catégorie, ayant mêmes objets que $\mathcal{C}$*, notée $\Phi_*(\mathcal{C})$.

Soit $\mathfrak{M}$ une c. m. On a un foncteur

$$P : \mathfrak{A} \to \mathbf{Ens}, \qquad A \rightsquigarrow \rho(A) = \mathrm{Hom}(\Lambda, A)$$

une transformation naturelle $\varpi(A, A') : P(A) \times P(A') \to P(A \otimes A')$ par : $\varpi(A, A')(\alpha, \alpha') = \delta_\Lambda \circ (\alpha \otimes \alpha')$ (où $\delta_\Lambda : \Lambda \xrightarrow{\sim} \Lambda \otimes \Lambda$ est l'isomorphisme canonique) et une application $\pi : \{\Phi\} \to P(\Lambda) = \mathrm{Hom}(\Lambda, \Lambda)$ par $\pi(\Phi) = 1(\Lambda)$.

THÉORÈME 3. — $(P, \varpi, \pi) = \Pi$ *est un morphisme de c. m. de $\mathfrak{M}$ dans $\mathcal{E}ns$.*

Si $\mathcal{C}$ est une $\mathfrak{M}$-catégorie, les théorèmes 2 et 3 permettent de définir une $\mathcal{E}ns$-catégorie, c'est-à-dire une catégorie, $\Pi_*(\mathcal{C})$ dite sous-jacente à $\mathcal{C}$; (notée aussi $|\mathcal{C}|$). On a $\mathrm{Ob}(|\mathcal{C}|) = \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ et $\mathrm{Hom}_{|\mathcal{C}|}(X, Y) = \mathrm{Hom}_{\mathfrak{A}}(\Lambda, \mathcal{C}(X, Y))$. Soit $\xi : \Lambda \to \mathcal{C}(X, Y) \in \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(X, Y)$. Pour tout $Z \in \mathrm{Ob}(|\mathcal{C}|)$ on définit une flèche : $\mathcal{C}(Z, \xi) : \mathcal{C}(Z, X) \to \mathcal{C}(Z, Y) \in \mathfrak{A}$, comme composée :

$$\mathcal{C}(Z, X) \xrightarrow[\sim]{\delta} \mathcal{C}(Z, X) \otimes \Lambda \xrightarrow{1 \otimes \xi} \mathcal{C}(Z, X) \otimes \mathcal{C}(X, Y) \xrightarrow{c} \mathcal{C}(Z, Y).$$

Dualement, si $T \in \mathrm{Ob}(|\mathcal{C}|)$ on définit $\mathcal{C}(\xi, T) : \mathcal{C}(Y, T) \to \mathcal{C}(X, T) \in \mathfrak{A}$. L'application $(X, Y) \rightsquigarrow \mathcal{C}(X, Y)$ définie initialement sur les objets, se prolonge ainsi en un foncteur, $\mathcal{C}(.,.) : |\mathcal{C}|^* \times |\mathcal{C}| \to \mathfrak{A}$. En outre les morphismes $c(X, Y, Z)$ sont « naturels » en un sens évident.

Dans les cas (1), (2), (3) et (6) du paragraphe 1 les catégories sous-jacentes s'obtiennent en oubliant les structures sur Hom(X, Y). Dans (4), si $\mathcal{G}$ est une catégorie préadditive graduée, $|\mathcal{G}|$ a les mêmes objets et pour morphismes les morphismes de degré o de *g*. Dans (5), si $\mathcal{C}$ est une 2-catégorie, $|\mathcal{C}|$ est le 1-squelette (3) de $\mathcal{C}$. Ainsi $|\mathcal{N}at| = \mathcal{C}at$.

Soit $\mathfrak{M}$ une c. m. telle que $\forall A, B \in \mathrm{Ob}(\mathfrak{A})$, le foncteur

$$X \rightsquigarrow \mathrm{Hom}_{\mathfrak{A}}(A \otimes X, B);$$

$\mathfrak{A}^* \to \mathbf{Ens}$ est représentable. Choisissons des représentants, notés $\mathcal{H}om(A, B)$. Le morphisme $1 : \mathcal{H}om(A, B) \to \mathcal{H}om(A, B)$ est « représenté » par $\varepsilon(A, B) : A \otimes \mathcal{H}om(A, B) \to B \in \mathfrak{A}$. Si $A, B, C \in \mathrm{Ob}(\mathfrak{A})$ on définit $\hat{a}(A, B, C) : A \otimes (\mathcal{H}om(A, B) \otimes \mathcal{H}om(B, C)) \to C$ par :

$$A \otimes (\mathcal{H}om(A, B) \otimes \mathcal{H}om(B, C)) \xrightarrow[\gamma]{\sim} (A \otimes \mathcal{H}om(A, B)) \otimes \mathcal{H}om(B, C)$$
$$\xrightarrow[\varepsilon(A, B)]{} B \otimes \mathcal{H}om(B, C) \xrightarrow[\varepsilon(B, C)]{} C$$

d'où le morphisme « adjoint »

$$a(A, B, C) : \mathcal{H}om(A, B) \otimes \mathcal{H}om(B, C) \to \mathcal{H}om(A, C).$$

Pour tout $A \in Ob(\mathcal{A})$, le morphisme $\delta_A : A \otimes A \to A \in Hom(A \otimes A, A)$ détermine un morphisme $i(A) : A \to \mathcal{H}om(A, A)$.

Théorème 4. — $\mathcal{M}' = (Ob(\mathcal{A}), \mathcal{H}om, a, i)$ *est une* $\mathcal{M}$*-catégorie ayant* $\mathcal{A}$ *comme catégorie sous-jacente* ($|\mathcal{M}'|$ est canoniquement isomorphe à $\mathcal{A}$).

On dit alors que $\mathcal{M}$ est une *catégorie multiplicative avec* $\mathcal{H}om$ *interne.* On a des exemples en prenant pour $\mathcal{M}$ les catégories $\mathcal{E}$ns, $\mathcal{A}$b, $\mathcal{A}$b Grad, $\mathcal{E}$ns ponct, la catégorie $\mathcal{B}$an des espaces de Banach avec le produit tensoriel, la catégorie des ensembles semi-simpliciaux (la multiplication étant le produit cartésien). On démontre alors que l'isomorphisme :

$$Hom(B, \mathcal{H}om(A, C)) \to Hom(A \otimes B, C)$$

provient d'un isomorphisme « relatif » (paragraphe 3) :

$$\mathcal{H}om(B, \mathcal{H}om(A, C)) \to \mathcal{H}om(A \otimes B, C).$$

3. Foncteurs et transformations naturelles relatifs.

Définition 2. — Soient $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ deux $\mathcal{M}$-catégories. Un $\mathcal{M}$*-foncteur* $f : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ est défini par :

(i) Une application, notée encore $f : Ob(\mathcal{C}) \to Ob(\mathcal{C}')$.

(ii) $\forall X, Y \in Ob(\mathcal{C})$ une flèche de $\mathcal{A}$, $f(X, Y) : \mathcal{C}(X, Y) \to \mathcal{C}'(fX, fY)$, ces données rendant commutatifs les diagrammes :

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Z) & \xrightarrow{c} & \mathcal{C}(X, Z) \\ \downarrow{\scriptstyle f(X,Y) \otimes f(Y,Z)} & & \downarrow{\scriptstyle f(X,Z)} \\ \mathcal{C}'(fX, fY) \otimes \mathcal{C}'(fY, fZ) & \xrightarrow{c'} & \mathcal{C}'(fX, fZ) \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \nearrow^{i_{\mathcal{C}}(X)} & \mathcal{C}(X, X) \\ A & & \downarrow{\scriptstyle f(X,X)} \\ & \searrow_{i_{\mathcal{C}'}(X)} & \mathcal{C}'(fX, fX) \end{array}.$$

Les $\mathcal{M}$-foncteurs se composent trivialement, d'où la catégorie $\mathcal{M}$-*Cat* des $\mathcal{M}$-catégories. Soit $\Phi : \mathcal{M} \to \overline{\mathcal{M}}$ une morphisme de c. m. Si $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ sont deux $\mathcal{M}$-catégories et $f : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ un $\mathcal{M}$-foncteur, on définit un $\overline{\mathcal{M}}$-foncteur $\Phi_*(f) : \Phi_*(\mathcal{C}) \to \Phi_*(\mathcal{C}')$ par

$$\Phi_*(f)(X) = f(X) \quad \text{pour} \quad X \in Ob(\mathcal{C}) = Ob(\Phi_*(\mathcal{C})),$$

et si $X, Y \in Ob(\Phi_*(\mathcal{C}))$, $\Phi_*(f)$ (X, Y) est le morphisme :

$$\Phi_*(\mathcal{C})(X, Y) = F(\mathcal{C}(X, Y)) \xrightarrow[F(f(X, Y))]{} F(\mathcal{C}'(fX, fY)) = \Phi_*(\mathcal{C}')(fX, fY).$$

Proposition 1. — Φ_* *est un foncteur de* $\mathcal{M}$*-Cat dans* $\overline{\mathcal{M}}$*-Cat.*

En particulier, si $\overline{\mathcal{M}} = \mathcal{E}ns$ et $\Phi = \Pi : \mathcal{M} \to \mathcal{E}ns$, tout foncteur relatif f détermine un foncteur ordinaire $|f| : |\mathcal{C}| \to |\mathcal{C}'|$, et la correspondance $f \rightsquigarrow |f|$ est un foncteur $|f| : \mathcal{M}\text{-}Cat \to \mathcal{C}at$, qui n'est ni plein, ni fidèle.

Au paragraphe 1, les foncteurs relatifs sont dans le cas : (1) les foncteurs; (2) les foncteurs préservant les O-morphismes; (3) les foncteurs additifs; (4) les foncteurs additifs qui préservent le degré; (5) les 2-foncteurs ([3]); (6) les foncteurs tels que

$$f(X, Y) : \mathcal{H}om(X, Y) \to \mathcal{H}om(fX, fY)$$

soit continue.

Définition 3. — Soient f et $g : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ deux $\mathcal{M}$-foncteurs. Une $\mathcal{M}$-*transformation naturelle* $\sigma : f \to g$ est définie par la donnée, pour tout X et $Y \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ d'un morphisme $\mathcal{C}(X, Y) : \mathcal{C}(X, Y) \to \mathcal{C}'(fX, gY)$ rendant commutatif :

$$\begin{array}{ccccc}
\mathcal{C}'(fX, fY) \otimes \mathcal{C}'(fY, gZ) & \xleftarrow{f(X,Y)\otimes\sigma(Y,Z)} & \mathcal{C}(X, Y) \otimes \mathcal{C}(Y, Z) & \xrightarrow{\sigma(X,Y)\otimes g(Y,Z)} & \mathcal{C}'(fX, gY) \otimes \mathcal{C}'(gY, gZ) \\
\downarrow c' & & \downarrow c & & \downarrow c' \\
\mathcal{C}'(fX, fZ) & \xleftarrow{\sigma(X,Z)} & \mathcal{C}(X, Y) & \xrightarrow{\sigma(X,Z)} & \mathcal{C}'(fX, gZ)
\end{array}$$

en particulier, on a un morphisme

$$\sigma_X : \quad A \xrightarrow{i(X)} \mathcal{C}(X, X) \xrightarrow{\sigma(X,X)} \mathcal{C}'(fX, gX)$$

Si $\rho : g \to h$ est une autre $\mathcal{M}$-transformation, on a un diagramme commutatif :

$$\begin{array}{ccccc}
\mathcal{C}(X, Y) & \xrightarrow{\sim} & \mathcal{C}(X, Y) \otimes A & \xrightarrow{\sigma(X,Y)\otimes\rho_Y} & \mathcal{C}'(fX, gY) \otimes \mathcal{C}'(gY, hY) \\
\wr\downarrow & & & & \downarrow c' \\
A \otimes \mathcal{C}(X, Y) & \xrightarrow[\sigma_X\otimes\rho(X,Y)]{} & \mathcal{C}'(fX, gX) \otimes \mathcal{C}'(gX, hY) & \xrightarrow[c']{} & \mathcal{C}'(fX, hY)
\end{array}$$

et l'on définit $\rho \circ \sigma : f \to h$, par les $(\rho \circ \sigma)(X, Y)$; $X, Y \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$, égaux à l'un ou l'autre des morphismes $\mathcal{C}(X, Y) \to \mathcal{C}'(fX, hY)$ du diagramme ci-dessus. On vérifie alors que les $\mathcal{M}$-transformations sont les flèches d'une catégorie, notée $\mathcal{M}$-*Fonct* $(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$ ayant pour objets les $\mathcal{M}$-foncteurs.

Si $\mathcal{C}$, $\mathcal{C}'$, $\mathcal{C}''$ sont trois $\mathcal{M}$-catégories, on définit un accouplement :

$$\mathcal{M}\text{-Fonct}(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \times \mathcal{M}\text{-Fonct}(\mathcal{C}', \mathcal{C}'') \to \mathcal{M}\text{-Fonct}(\mathcal{C}, \mathcal{C}''),$$

par : $(f, f') \rightsquigarrow f' \circ f$, où $f : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ et $f' : \mathcal{C}' \to \mathcal{C}''$ sont des $\mathcal{M}$-foncteurs et $(\sigma, \sigma') \rightsquigarrow \sigma' \star \sigma$ $(\sigma : f \to g;\ \sigma' : f' \to g')$ où la $\mathcal{M}$-transformation $\sigma' \star \sigma : f' \circ f \to g' \circ g$ est définie par les $(\sigma' \star \sigma)$ (X, Y) obtenus comme composés :

$$(\sigma' \star \sigma)(X, Y) : \quad \mathcal{C}(X, Y) \xrightarrow{\sigma(X,Y)} \mathcal{C}'(fX, gY) \xrightarrow{\sigma'(fX,gY)} \mathcal{C}''(f'fX, g'gY).$$

THÉORÈME 5. — *Les $\mathcal{M}$-catégories, foncteurs et transformations, munis des accouplements définis ci-dessus, forment une 2-catégorie* notée $\mathcal{M}$-*Nat.*

Si $\Phi : \mathcal{M} \to \overline{\mathcal{M}}$ est un morphisme de c. m. et si $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ sont deux $\mathcal{M}$-catégories on définit un foncteur

$$\Phi_*(\mathcal{C}, \mathcal{C}') : \quad \mathcal{M}\text{-Fonct}(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \to \overline{\mathcal{M}}\text{-Fonct}(\Phi_*(\mathcal{C}), \Phi^*(\mathcal{C}'))$$

prolongeant l'application $f \rightsquigarrow \Phi_*(f)$ définie pour les objets, et l'on a :

THÉORÈME 6. — Φ_* *est un 2-foncteur de $\mathcal{M}$-Nat dans $\overline{\mathcal{M}}$-Nat.*

En particulier si $\overline{m} = \mathcal{E}ns$ et $\Phi = \Pi$, on obtient le 2-foncteur « d'oubli des structures relatives » $\Pi_* : \mathcal{M}$-*Nat* $\to$ *Nat* pour lequel on démontre :

THÉORÈME 7. — *Si $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ sont deux $\mathcal{M}$-catégories, le foncteur* $\Pi_*(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$ de $\mathcal{M}$-*Fonct* $(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$ *dans Fonct* $(|\mathcal{C}|, |\mathcal{C}'|)$ *est fidèle.*

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) BÉNABOU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1887.
(2) BÉNABOU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 771.
(3) BÉNABOU, *Algèbre élémentaire dans les catégories. Thèse*, chap. I (à paraître).
(4) EHRESMANN, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1963, p. 349.
(5) MC LANE, *Rice University Studies*, 49, 1963, p. 28-46.

(65, *rue d'Hauteville, Paris,* 10e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence des suites.*
Note (*) de M. **Slaviša B. Prešić**, présentée par M. Paul Montel.

Soient E, un espace métrique complet, k un nombre naturel fixé et $q_1, q_2, \ldots, q_k$ des nombres non négatifs dont la somme est inférieure à 1. Désignons par $F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$ l'ensemble de toutes les fonctions $f: E^k \to E$ possédant la propriété suivante :

$$(1)\qquad d(f(u_1, u_2, \ldots, u_k), f(u_2, u_3, \ldots, u_{k+1})) \leqq q_1 d(u_1, u_2) + q_2 d(u_2, u_3) + \ldots + q_k d(u_k, u_{k+1}),$$

pour tous $u_1, u_2, \ldots, u_{k+1} \in E$.

Dans le cas où $k = 1$, la condition (1) se réduit à la condition connue au moyen de laquelle on définit l'opérateur de contraction.

Théorème. — *Soit $f_n \in F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$ une suite de fonctions qui remplit la condition suivante :*

Il existe une série convergente à termes positifs a_n telle qu'on ait

$$\liminf_{n\to\infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = 1$$

et que l'inégalité

$$(2)\qquad d(f_{n+1}(u_1, u_2, \ldots, u_k), f_n(u_1, u_2, \ldots, u_k)) \leqq a_n \qquad (n = 1, 2, \ldots)$$

soit valable pour $u_1, u_2, \ldots, u_k \in E$.

Soit ensuite $x_n (x_n \in E;\ n = 1, 2, \ldots)$ une suite dont les membres satisfont à la condition

$$(3)\qquad x_{n+k} = f_n(x_n, x_{n+1}, \ldots, x_{n+k-1}) \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

les éléments $x_1, x_2, \ldots, x_k$ étant choisis arbitrairement. Alors :

1° *La suite x_n converge dans* E;

2° *La suite f_n converge uniformément vers la fonction limite $f \in F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$;*

3° *L'équation*

$$(4)\qquad x = f(x, x, \ldots, x)$$

possède dans E *la solution unique*

$$x = \lim_{n\to\infty} x_n.$$

Démonstration. — 1° En posant $\Delta_n = d(x_n, x_{n+1})$ on obtient, d'après (1), (2) et (3),

$$\Delta_{n+k} \leqq a_n + q_1 \Delta_n + q_2 \Delta_{n+1} + \ldots + q_k \Delta_{n+k-1} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Désignons par b_n une suite qui remplit les conditions suivantes :

$b_n > 0 (n = 1, 2, \ldots)$; $\lim_{n\to\infty} b_{n+1}/b_n = 1$; $\lim_{n\to\infty} b_n = +\infty$;

la série $\sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n$ converge.

Une telle suite existe pour toute série convergente $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$.

Nous allons prouver maintenant l'existence de deux nombres positifs K et n_0 tels qu'on ait

$$\Delta_n \leqq K a_n b_n \qquad (n = n_0, n_0 + 1, \ldots). \tag{5}$$

Soit q un nombre satisfaisant à la condition

$$q_1 + q_2 + \ldots + q_k < q < 1.$$

Étant donné que

$$\lim_{n \to \infty} \frac{b_{n+1}}{b_n} = 1, \qquad \lim_{n \to \infty} \inf \frac{a_{n+1}}{a_n} = 1,$$

il existe, ce qui est facile à vérifier, un nombre naturel n_0 tel qu'on ait

$$\frac{1 + q_1 b_n + q_2 b_{n+1} + \ldots + q_k b_{n+k-1}}{b_{n+k}} < q \qquad (n \geqq n_0),$$

$$\frac{a_{n+k}}{\max(a_n, a_{n+1}, \ldots, a_{n+k-1})} > q \qquad (n \geqq n_0),$$

de manière qu'on aura pour $n \geqq n_0$

$$\frac{1 + q_1 b_n + q_2 b_{n+1} + \ldots + q_k b_{n+k-1}}{b_{n+k}} < \frac{a_{n+k}}{\max(a_n, a_{n+1}, \ldots, a_{n+k-1})}$$

ou

$$a_n + q_1 a_n b_n + \ldots + q_k a_{n+k-1} b_{n+k-1} < a_{n+k} b_{n+k} \qquad (n \geqq n_0). \tag{6}$$

Si l'on pose

$$K = \max\left(\frac{\Delta_{n_0}}{\Delta_{n_0} b_{n_0}}, \frac{\Delta_{n_0+1}}{a_{n_0+1} b_{n_0+1}}, \ldots, \frac{\Delta_{n_0+k-1}}{a_{n_0+k-1} b_{n_0+k-1}}; 1 \right),$$

on obtient, d'après (6),

$$a_n + q_1 K a_n b_n + q_2 K a_{n+1} b_{n+1} + \ldots + q_k K a_{n+k-1} b_{n+k-1} < K a_{n+k} b_{n+k} \qquad (n \geqq n_0).$$

En s'appuyant sur cette inégalité, on démontre la validité de (5) par induction.

Il résulte cependant à partir de (5) que la suite x_n est une suite de Cauchy, donc convergente, l'espace E étant complet.

2° A partir de la condition (2) on conclut immédiatement que la suite f_n est convergente d'une manière uniforme. Posons

$$f(u_1, u_2, \ldots, u_k) = \lim_{n \to \infty} f_n(u_1, u_2, \ldots, u_k).$$

On déduit de l'inégalité

$$\begin{aligned} &d(f(u_1, u_2, \ldots, u_k), f(u_2, u_3, \ldots, u_{k+1})) \\ &\quad \leqq d(f(u_1, u_2, \ldots, u_k), f_n(u_1, u_2, \ldots, u_k)) \\ &\qquad + d(f_n(u_1, u_2, \ldots, u_k), f_n(u_2, u_3, \ldots, u_{k+1})) \\ &\qquad + d(f_n(u_2, u_3, \ldots, u_{k+1}), f(u_2, u_3, \ldots, u_{k+1})) \qquad (n = 1, 2, \ldots) \end{aligned}$$

qu'on a $f \in F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$, puisque $f_n \in F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$ $(n = 1, 2, \ldots)$ et $f_n \to f (n \to \infty)$.

3° Mettant à profit l'inégalité

$$\begin{aligned} & d(f(u_1, u_2, \ldots u_k), f(u, u, \ldots, u)) \\ & \quad \leq d(f(u_1, u_2, \ldots, u_k), f(u_2, u_3, \ldots, u_k, u)) \\ & \qquad + d(f(u_2, u_3, \ldots, u_k, u), f(u_3, u_4, \ldots, u, u)) \\ & \qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & \qquad + d(f(u_k, u, \ldots, u), f(u, u, \ldots, u)) \cdot \quad (u_i, u \in E), \end{aligned}$$

valable pour $f \in F[q_1, q_2, \ldots, q_k]$, on déduit immédiatement que $\lim_{n \to \infty} x_n$ est une solution de l'équation (4). L'unicité de cette solution résulte du théorème de Banach sur le point fixe. En effet, la fonction $\bar{f} (\bar{f} : E \to E)$

$$\bar{f}(u) = f(u, u, \ldots, u) \qquad (u \in E)$$

remplit, d'après (1), la condition suivante :

$$d(\bar{f}(u), \bar{f}(v)) \leq (q_1 + q_2 + \ldots + q_k)\, d(u, v) \qquad (u, v \in E);$$

$\bar{f}$ est donc un opérateur de contraction de l'espace métrique E.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(*Institut mathématique,
Knez Mihailova 35, Belgrade, Yougoslavie.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles parfaits et les séries trigonométriques.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Nous noterons par G un groupe localement compact abélien, par $\mathbf{T}$ le tore de dimension 1 identifié avec $\mathbf{R}(\bmod 2\pi)$, et par $\mathrm{PM}(\mathbf{T})$ l'espace des pseudo-mesures de $\mathbf{T}$ (1).

Théorème S. — *Si* $\mathrm{K} \subset \mathbf{T}$ *est un ensemble compact de Kronecker* (2), *alors* K *ne supporte aucune vraie pseudomesure* [$\mathrm{S} \in \mathrm{PM}(\mathbf{T})$ *et* $\mathrm{Supp\,S} \subset \mathrm{K} \Rightarrow \mathrm{S} \in \mathrm{M}(\mathbf{T})$].

Lemme 1. — *Étant donné* $\varepsilon > 0$, *il existe* $\pi/4 \geq \delta(\varepsilon) = \delta > 0$ *et* $f_\varepsilon = f \in \mathrm{A}(\mathbf{T})$

$$\left(f(t) \equiv \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \alpha_\nu e^{i\nu t}, \ t \in \mathbf{T}; \quad \|f\|_{\mathrm{A}} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} |\alpha_\nu| < +\infty \right)$$

tels que $\|f\|_{\mathrm{A}} \leq \varepsilon$ *et* $1 - e^{ix} - f(x) = 0$ *pour tout* $x \in [-\delta, \delta] \ (\bmod 2\pi)$.

Démonstration. — Soit $m \in \mathbf{Z}$, $m \geq 1$ et pour tout $x \in [-\pi/2m, \pi/2m]$, posons $y = mx$, nous avons alors $y \in [-\pi/2, \pi/2]$ et

$$(1) \qquad 1 - e^{ix} = 1 - \exp\left(i\frac{y}{m}\right) = -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(iy)^k}{m^k k!}.$$

Il existe aussi

$$g(t) \equiv \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \beta_\nu e^{i\nu t} \in \mathrm{A}(\mathbf{T}), \qquad \text{avec} \quad \|g\|_{\mathrm{A}} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} |\beta_\nu| < +\infty$$

telle que $y = g(y)$ pour tout $y \in [-\pi/2, \pi/2]$, alors

$$(2) \qquad h_m(t) \equiv -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{[ig(t)]^k}{m^k k!} \in \mathrm{A}(\mathbf{T}) \qquad \text{et} \qquad \|h_m\|_{\mathrm{A}} \leq \frac{1}{m} \exp(\|g\|_{\mathrm{A}}).$$

En combinant (1) et (2), nous obtenons

$$1 - e^{ix} = h_m(mx) = k_m(x) \qquad \text{pour} \quad x \in \left[-\frac{\pi}{2m}, \frac{\pi}{2m}\right], \quad k_m \in \mathrm{A}(\mathbf{T}),$$

$$\|k_m\|_{\mathrm{A}} = \|h_m\|_{\mathrm{A}} \leq \frac{1}{m} \exp(\|g\|_{\mathrm{A}}).$$

Nous voyons donc que les conditions du lemme sont satisfaites en posant $f = k_m$, $\delta = \pi/2m$ pour m assez grand.

Lemme 2. — *Pour tout* $\varepsilon > 0$ *il existe* $\varepsilon \geq \eta(\varepsilon) > 0$ *tel que pour tout* m, $n \in \mathbf{Z}$; $\theta \in \mathbf{R}$; $\mathrm{S} \in \mathrm{PM}(\mathbf{T})$ *satisfaisant*

$$(3) \qquad |1 - e^{i(mt - nt - \theta)}| = |e^{i\theta} e^{int} - e^{imt}| \leq \eta(\varepsilon), \quad \forall t \in \mathrm{supp\,S},$$

nous avons

$$|e^{i\theta} \hat{\mathrm{S}}(n) - \hat{\mathrm{S}}(m)| \leq \varepsilon \|\mathrm{S}\|_\infty.$$

Démonstration. — Soit $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ et $f = f_\varepsilon \in \mathrm{A}(\mathbf{T})$ satisfaisant les conditions du lemme 1; nous allons montrer qu'il suffit de poser $\eta(\varepsilon) = \min\{\varepsilon, |1 - e^{i\delta(\varepsilon)/2}|\}$. Soit, en effet, $m \neq n$, θ et S satisfaisant (3) avec

cette $\eta(\varepsilon)$ et posons

$$\tilde{f}(x) = e^{i(nx+\theta)} f(mx - nx - \theta) \quad \text{pour} \quad x \in \mathbf{R};$$
$$\lambda(t) = e^{i\theta} e^{int} - e^{imt} - \tilde{f}(t) = e^{i(nt+\theta)}[1 - e^{i\tau} - f(\tau)]$$

pour tout $t \in \mathbf{T}$ et $\tau = mt - nt - \theta \in \mathbf{T}$.

Alors l'hypothèse entraîne que $t \in \operatorname{Supp} S \Rightarrow \tau \in [-\delta/2, \delta/2] \pmod{2\pi}$, donc que $\operatorname{Supp} \lambda \cap \operatorname{Supp} S = \emptyset$. Nous avons aussi $\tilde{f} \in A(\mathbf{T})$ et $\|\tilde{f}\|_A \leq \varepsilon$, donc

$$0 = \langle S, \lambda \rangle = e^{i\theta} \hat{S}(n) - \hat{S}(m) - \langle S, \tilde{f} \rangle;$$

par conséquent,

$$|e^{i\theta} \hat{S}(n) - \hat{S}(m)| = |\langle S, \tilde{f} \rangle| \leq \|S\|_\infty \|\tilde{f}\|_A \leq \varepsilon \|S\|_\infty.$$

Lemme 3. — *Supposons que pour* $S \in PM(\mathbf{T})$, $\operatorname{Supp} S$ *est un ensemble de Kronecker, et soit*

$$S = \sum_{j=1}^{r} S_j, \qquad S_j \in PM(\mathbf{T}) \qquad (1 \leq j \leq r),$$

avec

$$\operatorname{Supp} S_{j_1} \cap \operatorname{Supp} S_{j_2} = \emptyset \qquad \textit{pour} \quad 1 \leq j_1 < j_2 \leq r;$$

alors

$$\|S\|_\infty = \sum_{j=1}^{r} \|S_j\|_\infty.$$

Démonstration. — L'inégalité $\|S\|_\infty \leq \sum_{j=1}^{r} \|S_j\|_\infty$ étant évidente, il suffit de démontrer que pour $\varepsilon > 0$ arbitraire nous avons

$$\|S\|_\infty \geq \sum_{j=1}^{r} \|S_j\|_\infty - \varepsilon.$$

Soit donc $\varepsilon > 0$ et soit $\{n_j \in \mathbf{Z};\ \theta_j \in \mathbf{R}\}_{j=1}^{r}$ tel que

$$\left| \sum_{j=1}^{r} e^{i\theta_j} \hat{S}_j(n_j) \right| \geq \sum_{j=1}^{r} \|S_j\|_\infty - \frac{\varepsilon}{2};$$

maintenant Supp S étant un ensemble de Kronecker, pour tout $\delta > 0$, il existe $n \in \mathbf{Z}$ tel que

$$\sup_{1 \leq j \leq r} \left\{ \sup_{t \in \operatorname{Supp} S_j} |e^{i\theta_j} e^{in_j t} - e^{int}| \right\} \leq \delta;$$

donc en utilisant le lemme 2 nous voyons qu'il existe $n \in \mathbf{Z}$ tel que

$$|e^{i\theta_j} \hat{S}_j(n_j) - \hat{S}_j(n)| \leq \frac{\varepsilon}{2r} \quad \text{pour tout } 1 \leq j \leq r,$$

donc

$$\|S\|_\infty \geq |\hat{S}(n)| = \left| \sum_{j=1}^{r} \hat{S}_j(n) \right| \geq \left| \sum_{j=1}^{r} e^{i\theta_j} \hat{S}_j(n_j) \right| - \frac{\varepsilon}{2} \geq \sum_{j=1}^{r} \|S_j\|_\infty - \varepsilon.$$

Lemme 4. — *Soit* $0 \neq S \in PM(\mathbf{T})$ *telle que* $\operatorname{Supp} S = K$ *est totalement discontinue, et supposons que pour toute décomposition*

$$S = \sum_{j=1}^{r} S_j, \qquad S_j \in PM(\mathbf{T}) \qquad (1 \leq j \leq r),$$

avec

$$\mathrm{Supp}\,S_{j_1}\cap \mathrm{Supp}\,S_{j_2}=\emptyset \qquad \textit{pour} \quad 1\leq j_1<j_2\leq r,$$

nous avons $\|S\|_\infty=\sum_{j=1}^{r}\|S_j\|_\infty$. *Alors* $S\in M(\mathbf{T})$.

Démonstration. — Posons

$$V(K)=\{f\in \mathbf{C}(\mathbf{T})\,;\ \exists\,\mathbf{T}\supset\Omega\supset K,\ \Omega \text{ ouvert},\ \mathrm{Card}[f(\Omega)]<+\infty\}.$$

Alors il est immédiat de vérifier que $V(K)$ est un sous-espace vectoriel partout dense dans $\mathbf{C}(\mathbf{T})$ (pour la topologie de la convergence uniforme). Aussi pour tout $f\in V(K)$ il existe $\check{f}\in A(\mathbf{T})$ tel que f et $\check{f}$ coïncident sur un voisinage de K; donc $\Sigma(f)=\langle S, \check{f}\rangle$, qui est indépendant du choix de $\check{f}$, définit une forme linéaire sur $V(K)$.

Maintenant pour tout $f\in V(K)$ et $\Omega\supset K$ ouvert et tel que $\mathrm{Card}[f(\Omega)]<+\infty$, nous voyons que pour tout $x\in f(K)$ l'ensemble $\Omega\cap f^{-1}(x)=\Omega_x$ est ouvert, et que $\bigcup_{x\in f(K)}\Omega_x\supset K$.

Nous pouvons donc décomposer $S=\sum_{x\in f(K)}S_x$ avec $S_x\in PM(\mathbf{T})$ et $\mathrm{Supp}\,S_x\subset f^{-1}(x)\cap K$ pour tout $x\in f(K)$.

Nous avons donc :

$$(4)\quad \Sigma(f)=\sum_{x\in f(K)}x\,\hat{S}_x(0)\ \Rightarrow\ |\Sigma(f)|\leq \sup_{k\in K}|f(k)|\sum_{x\in f(K)}\|S_x\|_\infty=\sup_{k\in K}|f(k)|.\|S\|_\infty\,;$$

par conséquent, il existe $\mu_S\in M(K)$, avec $\|\mu_S\|\leq\|S\|_\infty$ telle que

$$\Sigma(f)=\mu_S(f)\quad \text{pour tout } f\in V(K).$$

Nous allons montrer que $S=\mu_S\in PM(\mathbf{T})$, et pour ceci il suffit de voir que pour tout $n\in\mathbf{Z}$, $\hat{S}(n)=\hat{\mu}_S(n)$.

Étant donné, donc, $n\in\mathbf{Z}$ et $\varepsilon>0$, soit $\psi\in V(K)$ telle que

$$(5)\qquad \sup_{k\in K}|e^{ink}-\psi(k)|\leq\eta\left(\frac{\varepsilon}{2\|S\|_\infty}\right)\qquad \text{et}\qquad |\psi|\equiv 1,$$

où $\eta(r)$ est comme dans le lemme 2. Nous avons alors comme ci-dessus $S=\sum_{x\in\psi(K)}S_x$, où

$$S_x\in PM(\mathbf{T}),\qquad \mathrm{Supp}\,S_x\subset K\cap\psi^{-1}(x),\qquad |x|=1\qquad [x\in\psi(K)];$$

et le lemme 2 entraîne que :

$$(6)\qquad |\hat{S}_x(n)-x\,\hat{S}_x(0)|\leq\frac{\varepsilon}{2\|S\|_\infty}\|S_x\|_\infty,\quad \forall x\in\psi(K)\,;$$

donc en ajoutant (6) pour tout $x\in\psi(K)$ et en utilisant l'hypothèse, nous obtenons

$$(7)\qquad \left|\hat{S}(n)-\sum_{x\in\psi(K)}x\,\hat{S}_x(0)\right|\leq\frac{\varepsilon}{2\|S\|_\infty}\sum_{x\in\psi(K)}\|S_x\|_\infty=\frac{\varepsilon}{2}.$$

Mais, comme nous avons déjà observé [*cf.* (4)], nous avons

(8) $$\mu_S(\psi) = \Sigma(\psi) = \sum_{x \in \psi(K)} x \hat{S}_x(0);$$

et, comme $\|\mu_S\| \leq \|S\|_\infty$, (5) entraîne que

(9) $$|\hat{\mu}_S(n) - \mu_S(\psi)| \leq \frac{\varepsilon}{2}.$$

Donc, finalement, en combinant (7), (8) et (9), nous obtenons

$$|\hat{S}(n) - \hat{\mu}_S(n)| \leq \varepsilon$$

et $\varepsilon > 0$ étant arbitraire, nous avons $\hat{S}(n) = \hat{\mu}_S(n)$.

Le théorème S, maintenant, est une conséquence des lemmes 3 et 4 et du fait que tout ensemble de Kronecker de **T** est totalement discontinu [2]. Annonçons dans le même ordre d'idée :

THÉORÈME S'. — *Si* $K \subset G$ *est un sous-ensemble compact et totalement discontinu, et est un ensemble de Kronecker ou de type* K_p [2], *alors* K *est un ensemble de résolution spectrale.*

COROLLAIRE. — *Il existe* G *compact, une projection* $p: G \to G/H$ *et un ensemble compact* $K \subset G$ *de résolution spectrale tel que* $p|_K$ *est* $(1-1)$ *et tel que* $p(K) \subset G/H$ *n'est pas de synthèse harmonique. Nous pouvons même choisir* K *totalement discontinu et de Kronecker.*

La démonstration du théorème S' et du corollaire paraîtront ultérieurement.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) J.-P. KAHANE et R. SALEM, *Ensembles parfaits et séries trigonométriques* (*Act. Scient. Industr.*, n° 1301, Hermann, Appendice II, p. 163 et chap. IX, p. 113).

(2) W. RUDIN, *Fourier analysis on groups* (*Interscience*, n° 12, 5.1, 5.2.9, 7.8.8).

(*Département des Mathématiques, Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'itération des transformations rationnelles entières de l'espace de deux variables complexes.* Note (*) de MM. **Toshio Nishino** et **Tsunéo Yoshioka**, présentée par M. Jean Leray.

On observe quelques circonstances qui peuvent surgir dans l'itération des transformations rationnelles entières de l'espace de deux variables. On étudie surtout l'ensemble de Julia.

1. Dans l'espace de deux variables complexes x et y, on considère une transformation rationnelle entière non dégénérée T :

$$(T) \qquad \begin{cases} x_1 = \Phi(x, y), \\ y_1 = \Psi(x, y), \end{cases}$$

où Φ et Ψ sont des polynomes. La $n^{\text{ième}}$ itérée T^n de T s'exprime par

$$(T^n) \qquad \begin{cases} x_n = \Phi_n(x, y) = \Phi(\Phi_{n-1}(x, y), \Psi_{n-1}(x, y)), \\ y_n = \Psi_n(x, y) = \Psi(\Phi_{n-1}(x, y), \Psi_{n-1}(x, y)), \end{cases}$$
$$\text{(avec } T^1 = T,\ \Phi_1 = \Phi,\ \Psi_1 = \Psi).$$

On appelle point de Julia de T tout point où au moins une des deux suites de polynomes $\{\Phi_n(x, y)\}$ et $\{\Psi_n(x, y)\}$ cesse d'être normale ([1]). L'ensemble $\mathcal{E}$ des points de Julia, dit ensemble de Julia ([2]), est un ensemble fermé et il satisfait au théorème de continuité, ce qui résulte directement d'un théorème dû à G. Julia ([3]).

On montre l'invariance bilatère de $\mathcal{E} : T(\mathcal{E}) \subset \mathcal{E}$ et $T^{-1}(\mathcal{E}) \subset \mathcal{E}$. Cette propriété met en lumière les domaines de convergence, immédiat et total, vers un point double attractif ou vers un groupe circulaire attractif.

2. Soit $P_0 = (x_0, y_0)$ un point double et soient a et b les deux valeurs propres de la matrice jacobienne

$$\begin{pmatrix} \dfrac{\partial \Phi}{\partial x} & \dfrac{\partial \Phi}{\partial y} \\ \dfrac{\partial \Psi}{\partial x} & \dfrac{\partial \Psi}{\partial y} \end{pmatrix}_{P_0}.$$

On appelle a et b multiplicateurs de T en P_0. On suppose d'abord qu'au moins un des a et b, soit a, est plus grand que l'unité en module : $|a| > 1$. Alors, P_0, dit point double semi-répulsif, est un point de Julia. En vertu des fonctions transcendantes, découvertes par H. Poincaré ([4]), il existe au moins une courbe analytique invariante C, dite de Poincaré, issue de P_0 :

$$(C) \qquad x = \xi(t), \qquad y = \eta(t),$$

satisfaisant à

$$\xi(at) = \Phi(\xi(t), \eta(t)); \quad \xi(0) = x_0;$$
$$\eta(at) = \Psi(\xi(t), \eta(t)); \quad \eta(0) = y_0;$$
$$\left(\frac{d\xi(0)}{dt}, \frac{d\eta(0)}{dt}\right) \neq (0, 0),$$

pourvu que $a^n \neq b (n = 2, 3, \ldots)$. Mais, si $|a| \geq |b|$, cette condition ne donne aucune restriction. Φ et Ψ étant des polynomes, $\xi(t)$ et $\eta(t)$ sont des fonctions entières d'une variable t, d'ordre fini.

Une courbe invariante de Poincaré C peut être, soit algébrique, soit transcendante. Si elle est algébrique, son genre est, d'après E. Picard ([5]), 0 ou bien 1. Φ et Ψ étant des polynomes, le cas où elle est une courbe elliptique est exclu. Si $\xi(t)$ est transcendante et que $\eta(t)$ est un polynome non constant, alors la courbe C est nécessairement transcendante. Dans ce cas, $\Psi(x, y)$ est un polynome seulement en y, de degré 1, et $\eta(t)$ est aussi de degré 1.

Soit τ la restriction de T à une courbe invariante de Poincaré C et soit σ l'application, définie par $\xi(t)$ et $\eta(t)$, du t-plan dans l'espace (x, y). τ est biunivoque si et seulement si σ est biunivoque. Par l'intermédiaire de σ, l'homothétie $\tau_0 : t_1 = at$ du t-plan correspond à $\tau : \tau.\sigma = \sigma.\tau_0$.

On pose $\xi_n(t) = \xi(a^n t)$ et $\eta_n(t) = \eta(a^n t)$. Soit $\mathcal{E}_0$ l'ensemble des points du t-plan auxquels au moins une des deux suites $\{\xi_n(t)\}$ et $\{\eta_n(t)\}$ cesse d'être normale. Alors, l'image $\sigma(\mathcal{E}_0)$ fait partie de $\mathcal{E}$.

3. Soit $P_0 = (x_0, y_0)$ un point double répulsif, avec les multiplicateurs a et b qui satisfont à $|a| > 1$, $|b| > 1$, $a^n \neq b$, $b^n \neq a$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Alors, il existe, d'après É. Picard ([5]), deux fonctions entières $\varphi(u, v)$ et $\psi(u, v)$, satisfaisant à

$$\varphi(au, bv) = \Phi(\varphi(u, v), \psi(u, v)); \quad x_0 = \varphi(0, 0);$$
$$\psi(au, bv) = \Psi(\varphi(u, v), \psi(u, v)); \quad y_0 = \psi(0, 0);$$
$$\left(\frac{\partial(\varphi, \psi)}{\partial(u, v)}\right)_{(0,0)} \neq 0.$$

On pose

$$\varphi_n(u, v) = \varphi(a^n u, b^n v) \quad \text{et} \quad \psi_n(u, v) = \psi(a^n u, b^n v).$$

Soient $Q' = (u', v')$ et $P' = (\varphi(u', v'), \psi(u', v'))$. Alors, pour que P' soit un point de Julia, il faut et il suffit qu'en Q', au moins une des deux suites $\{\varphi_n(u, v)\}$ et $\{\psi_n(u, v)\}$ cesse d'être normale.

4. On suppose maintenant que les deux courbes algébriques $x - \Phi(x, y) = 0$ et $y - \Psi(x, y) = 0$ admettent une composante commune C. Tout point P_0 est un point double où l'un des multiplicateurs est égal à 1. Si l'autre multiplicateur, soit b, est différent de 1, P_0 est un point régulier de C. Si $|b| > 1$, P_0 est un point de Julia. La partie de C où $|b| < 1$ admet un domaine de convergence, où ne se trouve aucun point de Julia.

5. On observe le phénomène suivant. Soit P_0 un point double semi-répulsif. S'il existe une courbe analytique invariante C, issue de P_0 et

régulière en P_0, telle que la restriction τ de T à C admette P_0 pour son point attractif, alors le domaine de convergence de τ sur C vers P_0 fait partie de l'ensemble de Julia $\mathcal{E}$.

Ce phénomène conduit au critère suivant. Soit V un ensemble dans l'espace (x, y). Soit D(V) l'ensemble des points dont tout voisinage rencontre une infinité de $T^n(V)$, et soit E(P) l'intersection de tous les D(V), V parcourant le système complet de tous les voisinages d'un point P. Si $D(P) \neq E(P)$, P est un point de Julia.

6. Tout ce qu'on a dit, dans les n°s 2, 3, 4 et 5, sur les points doubles peut se généraliser aux groupes circulaires. Soit E l'ensemble formé des points doubles semi-répulsifs et des groupes circulaires semi-répulsifs de tous les ordres. Alors, l'adhérence $\overline{E}$ est contenue dans $\mathcal{E}$. Il peut arriver que $\overline{E}$ admette un point isolé. Dans un tel cas, $\overline{E}$ ne satisfait pas au théorème de continuité. Donc, $\overline{E} \neq \mathcal{E}$ [6].

Il semble que le phénomène observé précédemment suggère cette différence. On peut réaliser par des exemples toutes les possibilités dont on vient de rendre compte.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Lorsqu'on considère comme espace complet le produit de deux exemplaires de la sphère de Riemann, on a cette définition. Si l'on considère l'espace projectif, on arrivera à une autre définition de la normalité pour une famille de transformations rationnelles.

(2) En hommage à M. G. Julia. *Voir* son beau Mémoire sur l'itération des fonctions rationnelles; *J. Liouville*, 83, 1919, Mémoire couronné par l'Académie des Sciences de Paris en 1918.

(3) *Acta Math.*, 47, 1926, p. 53-115.

(4) *J. Liouville*, 6, 1890, p. 313-366.

(5) *Voir* É. Picard, *Leçons sur quelques équations fonctionnelles*, Gauthier-Villars, Paris, 1928.

(6) Au cas d'une variable, les deux ensembles correspondants coïncident, sauf un cas trivial. *Voir* le Mémoire de G. Julia, cité en (2).

(*Institut de Mathématiques, Faculté des Sciences, Université de Kyoto* et *Institut de Mathématiques, Faculté des Sciences, Université d'Osaka.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension du théorème de Lyapounov*. Note (*) de M. **Charles Castaing**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Soit m une mesure vectorielle majorable sur un espace localement compact T à valeurs dans un espace de Banach F. Si $|m|$ est non atomique et bornée, l'adhérence faible de l'ensemble des $m(A)$ où A parcourt l'ensemble $\mathcal{A}$ des parties $|m|$-mesurables de T est $\sigma(F, F')$ compacte et convexe dans F.

Soit $\mathcal{K}_E(T)$ l'espace des applications continues et à support compact d'un espace localement compact T dans un espace de Banach E. Soit m une application linéaire majorable ([2]) de $\mathcal{K}_E(T)$ dans un espace de Banach F. L'application m se prolonge de façon unique en une application linéaire et continue de l'espace $L^1_E(T, |m|)$ dans F. Pour tout $f \in L^1_E(T, |m|)$ on posera $\int fm$ au lieu de $m(f)$. On supposera que E est un espace de Banach réflexif de type dénombrable et que la mesure $|m|$ est non atomique et bornée. Soit S un ensemble convexe fermé et borné de E, $\ddot{S}$ le profil de S. On désigne par B resp. $\dot{B}$ l'ensemble des fonctions f de $L^\infty_E(T, |m|)$ telles que $f(t) \in S$ p. p. [resp. $\dot{f}(t) \in \ddot{S}$ p. p.] $t \in T$.

Étant donné un ensemble $A \subset T$, on notera φ_A sa fonction caractéristique.

Lemme. — B *est* $\sigma(L^1, L^\infty)$ *compact dans* $L^1_E(T, |m|)$.

Démonstration. — L'injection $i : L^\infty_E(T, |m|) \to L^1_E(T, |m|)$ est continue pour les topologies faible ([1]) et affaiblie de $L^\infty_E(T, |m|)$ et $L^1_E(T, |m|)$ respectivement. En particulier, la boule unité de $L^\infty_E(T, |m|)$ est $\sigma(L^1, L^\infty)$ compacte dans $L^1_E(T, |m|)$ car elle est $\sigma(L^\infty, L^1)$ compacte ([1]) dans $L^\infty_E(T, |m|)$. Il suffit de vérifier que B est fortement fermé dans $L^1_E(T, |m|)$. Soit (f_n) une suite de fonctions de B convergeant fortement vers $f \in \overline{B}$. Il existe une suite (f_{n_k}) convergeant presque partout vers f; comme S est fermé, f prend ses valeurs dans S. Mais B est convexe, donc B est faiblement fermé, donc $\sigma(L^1, L^\infty)$ compact dans $L^1_E(T, |m|)$.

Théorème 1. — $\dot{B}$ *est dense dans* B *pour la topologie* $\sigma(L^1, L^\infty)$ *de* $L^1_E(T, |m|)$.

Démonstration. — *a*. On commence par examiner le cas où $E = R_n$, S est le simplexe P_n de R^n défini par $x \in P_n \Leftrightarrow x^i \geq 0$ et $\sum_{i=1}^{n} x^i = 1$. Soit $h_k = (h^i_k)$ une suite finie de fonctions de $L^\infty_{(R^n)'}(T, |m|)$; $k = 1, 2, \ldots, l$. L'application $u : f \to \left(\int f^i h^i_k |m|\right)$ de $L^1_{R^n}(T, |m|)$ dans R^{nl} est linéaire et continue, donc $u(B)$ est compact et convexe dans R^{nl} par application du lemme. Mais $\dot{B}$ est identique au profil $\ddot{B}$ de B. En effet, soit $f \in B - \dot{B}$, il existe $\eta \in]0, 1[$ et au moins deux indices i_0, i_1, $1 \leq i_0$, $i_1 \leq n$ tels que la mesure de l'ensemble $A = \{t \in T; \eta < f^i(t) < 1 - \eta\}$ soit non nulle

($|m|(\mathrm{A}) \neq 0$) pour $i = i_0, i_1$. On construit une fonction $g = (g^i)$ $|m|$-mesurable de la façon suivante :

$$g^{i_0} = -g^{i_1} = -\eta\varphi_{\mathrm{A}} \quad \text{et} \quad g^i = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq i_0, i_1 \quad (1 \leq i \leq n).$$

Alors $f + \lambda g \in \mathrm{B}$ quel que soit $\lambda \in [-1, 1]$. Par suite,

$$f = \frac{1}{2}(f+g) + \frac{1}{2}(f-g) \notin \ddot{\mathrm{B}};$$

c'est-à-dire $\ddot{\mathrm{B}} \subset \dot{\mathrm{B}}$, donc $\dot{\mathrm{B}} = \ddot{\mathrm{B}}$. Par application du théorème de Krein-Milman à B, compte tenu du fait que u est linéaire et continue, on a $\overline{\mathcal{K}(u(\dot{\mathrm{B}}))} = u(\mathrm{B})$. Mais la mesure $|m|$ est non atomique, $u(\dot{\mathrm{B}})$ est convexe en vertu du théorème de Lyapounov ([5]), par suite $\overline{u(\dot{\mathrm{B}})} = u(\mathrm{B})$. On en déduit que, pour tout $f \in \mathrm{B}$ et tout $\varepsilon > 0$, il existe $\dot{f} \in \dot{\mathrm{B}}$ telle que

$$\left| \int \langle h_k, f \rangle |m| - \int \langle h_k, \dot{f} \rangle |m| \right| \leq \varepsilon \qquad (k = 1, 2, \ldots, l).$$

b. Revenons maintenant au cas général. Montrons que l'ensemble $\mathcal{E}_{\mathrm{B}}$ des fonctions étagées $|m|$-mesurables définies sur T à valeurs dans S est dense dans B pour la topologie forte de $\mathrm{L}^1_{\mathrm{E}}(\mathrm{T}, |m|)$. En effet, soit $\varepsilon > 0$ et f une fonction de B. Il existe une fonction étagée φ $|m|$-mesurable de la forme $\sum_{i=1}^{n} u_i \varphi_{\mathrm{T}_i}$ à valeurs dans E telle que $\int |f - \varphi| . |m| \leq \varepsilon/2$. Comme S est $\sigma(\mathrm{E}, \mathrm{E}')$ compact et convexe dans E, il existe une suite de points v_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ de S tels que

$$\int (f - u_i)\, \varphi_{\mathrm{T}_i} |m| = |m|(\mathrm{T}_i)\,(v_i - u_i).$$

D'où

$$\sum_{i=1}^{n} |m|(\mathrm{T}_i)\,|v_i - u_i| \leq \int |f - \varphi| . |m \leq \frac{\varepsilon}{2}.$$

On pose : $\tilde{\varphi} = \sum_{i=1}^{n} v_i \varphi_{\mathrm{T}_i}$. On a $\tilde{\varphi} \in \mathcal{E}_{\mathrm{B}}$ et $\int |\varphi - \tilde{\varphi}| . |m| \leq \varepsilon/2$.

$$\int |f - \tilde{\varphi}| . |m| \leq \int |f - \varphi| . |m| + \int |\varphi - \tilde{\varphi}| . |m| \leq \varepsilon.$$

D'après le théorème de Krein-Milman, $\overline{\mathcal{K}(\ddot{\mathrm{S}})} = \mathrm{S}$. Donc l'ensemble des fonctions étagées $|m|$-mesurables à valeurs dans $\mathcal{K}(\ddot{\mathrm{S}})$ est dense dans l'ensemble $\mathcal{E}_{\mathrm{B}}$ pour la topologie forte de $\mathrm{L}^1_{\mathrm{E}}(\mathrm{T}, |m|)$. Tout revient à prouver que l'ensemble ξ'_{B} des fonctions étagées $|m|$-mesurables à valeurs dans $\ddot{\mathrm{S}}$ est dense dans l'ensemble des fonctions étagées $|m|$ mesurables à valeurs dans $\mathcal{K}(\ddot{\mathrm{S}})$ pour la topologie $\sigma(\mathrm{L}^1, \mathrm{L}^\infty)$ de $\mathrm{L}^1_{\mathrm{E}}(\mathrm{T}, |m|)$. Soit Φ une fonction étagée $|m|$ mesurable à valeurs dans $\mathcal{K}(\ddot{\mathrm{S}})$. Φ peut se

mettre sous la forme $\Phi = \sum_{j=1}^{p} \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_j^i w_j^i \right) \varphi_{T_j}$, où $\alpha_j = (\alpha_j^i)$ appartient au simplexe P_n de R^n pour $j = 1, 2, \ldots, p$ et $w_j^i \in \ddot{S}$ pour $i = 1, 2, \ldots, n$ et $j = 1, 2, \ldots, p$. Soit (g_k) une suite finie de fonctions de $L_{E'}^{\infty}(T, |m|)$, $k = 1, 2, \ldots, l$. On pose $\theta_k = (\theta_j^i)$, où

$$\theta_k^i : \quad t \to \sum_{j=1}^{p} \langle g_k(t), \ w_j^i \rangle \varphi_{T_j}(t) \qquad \text{pour } i = 1, 2, \ldots, n \text{ et } k = 1, 2, \ldots, l;$$

$\psi = (\psi^i)$, où

$$\psi^i : \quad t \to \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^i \varphi_{T_j}(t) \qquad \text{pour } i = 1, 2, \ldots, n.$$

Alors $\theta_k \in L_{R^n}^{\infty}(T, |m|)$ pour $k = 1, 2, \ldots, l$ et ψ est une fonction étagée $|m|$ mesurable à valeurs dans le simplexe P_n de $\mathbf{R}^n$. On vérifie que

$$\int \langle g_k, \Phi \rangle |m| = \int \langle \theta_k, \psi \rangle |m|.$$

D'après *a*, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe une fonction étagée $\dot{\psi}$ $|m|$-mesurable à valeurs dans le profil $\ddot{P}_n$ telle que

$$\left| \int \langle \theta_k, \psi \rangle |m| - \int \langle \theta_k, \dot{\psi} \rangle |m| \right| \leq \varepsilon.$$

On pose

$$\dot{\Phi} = \sum_{j=1}^{p} \left(\sum_{i=1}^{n} \dot{\psi}^i w_j^i \right) \varphi_{T_j},$$

$\dot{\Phi}$ est une fonction de ξ'_B et

$$\left| \int \langle g_k, \Phi \rangle |m| - \int \langle g_k, \dot{\Phi} \rangle |m| \right| \leq \varepsilon \qquad (k = 1, 2, \ldots, l).$$

Donc l'ensemble ξ'_B des fonctions étagées $|m|$-mesurables à valeurs dans $\ddot{S}$ est dense dans l'ensemble des fonctions étagées $|m|$-mesurables à valeurs dans $\mathcal{K}(\ddot{S})$ pour la topologie $\sigma(L^1, L^\infty)$ de $L_E^1(T, |m|)$. On peut conclure que $\dot{B}$ est dense dans B pour la topologie $\sigma(L^1, L^\infty)$ de $L_E^1(T, |m|)$.

THÉORÈME 2. — *$m(B)$ est $\sigma(F, F')$ compact et convexe dans F. L'adhérence faible de $m(\dot{B})$ est $m(B)$.*

Démonstration. — L'application $m : f \to \int fm$ de $L_E^1(T, |m|)$ dans F est linéaire et continue, donc continue pour les topologies affaiblies de $L_E^1(T, |m|)$ et F respectivement. Par application du lemme, $m(B)$ est $\sigma(F, F')$ compact et convexe. Or $\dot{B}$ est dense dans B pour la topologie affaiblie de $L_E^1(T, |m|)$ d'après le théorème 1, donc l'adhérence faible de $m(\dot{B})$ est $m(B)$.

Corollaire. — *Si l'application* $m : f \to \int fm$ *est faiblement compacte, l'adhérence de* $m(\dot{B})$ *est compacte et convexe pour la topologie initiale de* F.

Démonstration. — D'après un théorème de Kakutani ([4]), $L^1_E(T, |m|)$ est isomorphe et isométrique à un espace du type L^1. Or L^1 satisfait à la propriété de Dunford Pettis ([3]); par suite m transforme B en partie compacte et convexe pour la topologie initiale de F ([3]).

Corollaire 2. — *Soit* m *une mesure vectorielle majorable sur un espace localement compact* T *à valeurs dans un espace de Banach* F. *On suppose que* $|m|$ *est non atomique et bornée. Alors l'adhérence faible de l'ensemble* $(m(A))$ *où* A *parcourt l'ensemble* $\mathcal{A}$ *de toutes les parties* $|m|$*-mesurables de* T *est* $\sigma(F, F')$ *compacte et convexe. Enfin, l'adhérence de l'ensemble des* $m(A)$ *est fortement compacte et convexe si* $m : f \to \int fm$ *est faiblement compacte.*

Démonstration. — C'est la conséquence du théorème 2 dans le cas où $S = [0, 1]$ et $\ddot{S} = \{0, 1\}$.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Bourbaki, *Intégration vectorielle*, chap. VI.
(2) Dinculeanu, *Compositio Math.*, 14, 1959, p. 16-17.
(3) Grothedieck, *Canadian J. Math.*, 5, 1953, p. 135-139.
(4) Kakutani, *Ann. Math.*, 2, n° 42, 1941, p. 523-537.
(5) Lyapounov, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 4, 1940, p. 465-478.

(Laboratoire d'Automatique théorique de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Effet de fond sur l'écoulement supercavitant avec surface libre.* Note (*) de M. **Tsen Li Fang**, transmise par M. Léopold Escande.

1. Considérons un profil à bord d'attaque pointu placé dans un écoulement à surface libre, de profondeur finie, à nombre de cavitation nul. En théorie linéaire, les conditions aux limites que doit vérifier la vitesse complexe de perturbation $w = u - iv$ dans le plan physique $z = x + iy$ sont indiquées dans la figure 1; la surface libre AB et la cavité BCDE peuvent être confondues avec la droite $y = \delta + h$ et la coupure $y = h$, $x \geqq 0$. En plus, u_- doit être borné au voisinage du bord de fuite D d'après la condition de Joukowsky.

La transformation

$$(1) \qquad z = -\frac{1}{\pi}\left(2h \operatorname{Log}\frac{\zeta}{c} + \delta \operatorname{Log}\frac{\zeta^2 - 1}{1 - c^2}\right) + i(\delta + 3h),$$

avec $\pi \leqq \operatorname{Arg}\zeta \leqq 2\pi$, $0 \leqq \operatorname{Arg}(\zeta^2 - 1) \leqq 2\pi$ et $c^2 = h/(\delta + h)$ fait correspondre l'écoulement dans le plan z complété par son image $\overline{w(\bar{z})} = w(z)$ par rapport à l'axe réel au demi-plan inférieur de $\zeta = \xi + i\eta$. $w(\zeta)$ ayant la symétrie $\overline{w(-\bar{\zeta})} = w(\zeta)$ vérifie les conditions aux limites indiquées dans la figure 2 limitée au côté ξ négatif. L'abscisse d du point D est donnée par la relation implicite

$$(2) \qquad l = \frac{1}{\pi}\left(2h \operatorname{Log}\frac{c}{d} - \delta \operatorname{Log}\frac{1 - d^2}{1 - c^2}\right).$$

La figure 3 permet de déterminer d connaissant δ/l et h/l. Par prolongement analytique $\left(-\overline{w(\bar{\zeta})} = w(\zeta)\right)$ au demi-plan supérieur, on obtient un problème aux limites simple dans tout le plan ζ entaillé des coupures $-c \leqq \xi \leqq -d$ et $d \leqq \xi \leqq c$.

Les coefficients de portance et de traînée s'écrivent, d'après (1),

$$C_z = -\frac{2}{l}\int_{CD} u_-(z)\, dz = \frac{4h}{l\pi}\int_{-c}^{-d}\left(\frac{1}{\xi} + \frac{\delta}{h}\frac{\xi}{\xi^2 - 1}\right) u_-(\xi)\, d\xi.$$

$$C_x = \frac{2}{l}\int_{CD} u_-(z)\, v_-(z)\, dz = -\frac{4h}{l\pi}\int_{-c}^{-d}\left(\frac{1}{\xi} + \frac{\delta}{h}\frac{\xi}{\xi^2 - 1}\right) u_-(\xi)\, v_-(\xi)\, d\xi.$$

2. D'après la symétrie de $w(\zeta)$, les formules de Plemelj donnent la solution du problème inverse sous la forme

$$v_-(\xi') = -\frac{2\xi'}{\pi}\int_{-c}^{-d}\frac{u_-(\xi)}{\xi^2 - \xi'^2}\, d\xi.$$

Pour le problème direct, l'inversion de l'intégrale précédente donne, compte tenu de la condition de Joukowsky aux points $\xi = \pm d$ et la condition $\varphi = 0$ à l'infini,

$$u_{-}(\xi') = \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{\xi'^2 - d^2}{c^2 - \xi'^2}} \int_{-c}^{-d} \sqrt{\frac{c^2 - \xi^2}{\xi^2 - d^2}}\, \frac{\xi v_{-}(\xi)}{\xi^2 - \xi'^2}\, d\xi$$

ou, en posant $t = \sqrt{(c^2 - \xi^2)/(\xi^2 - d^2)}$,

$$u_{-}(t') = \frac{2}{\pi t'} \int_{0}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + t^2} - \frac{t'^2}{t'^2 - t^2} \right) v_{-}(t)\, dt.$$

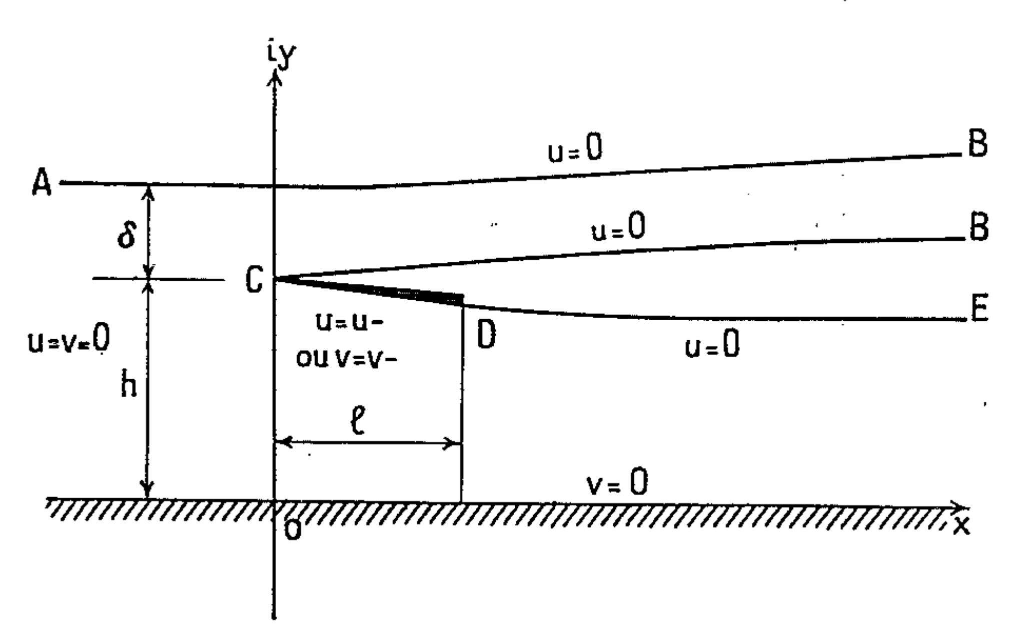


Fig. 1. — Le plan z.

3. Dans le cas d'une plaque plane à l'incidence $\alpha(v_{-} = -\alpha)$, on obtient

$$u_{-}(t') = -\frac{\alpha}{t'}.$$

Les coefficients de forces s'écrivent alors

$$\frac{C_z}{\alpha} = \frac{C_x}{\alpha^2} = \frac{2h}{l}\left(1 - \frac{d}{c}\right) + \frac{2\delta}{l}\left(1 - \sqrt{\frac{1 - d^2}{1 - c^2}}\right). \tag{3}$$

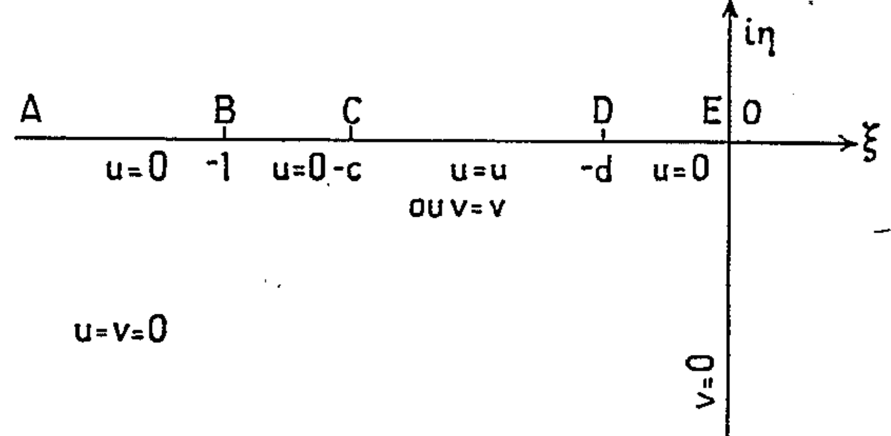


Fig. 2. — Le plan ζ.

La figure 4 représente ces coefficients en fonction de l/h pour différentes hauteurs d'immersion δ/l et montre que dans le cadre de la théorie linéaire la présence d'un fond diminue la portance; l'effet est encore important même pour $l/h = 1/5$.

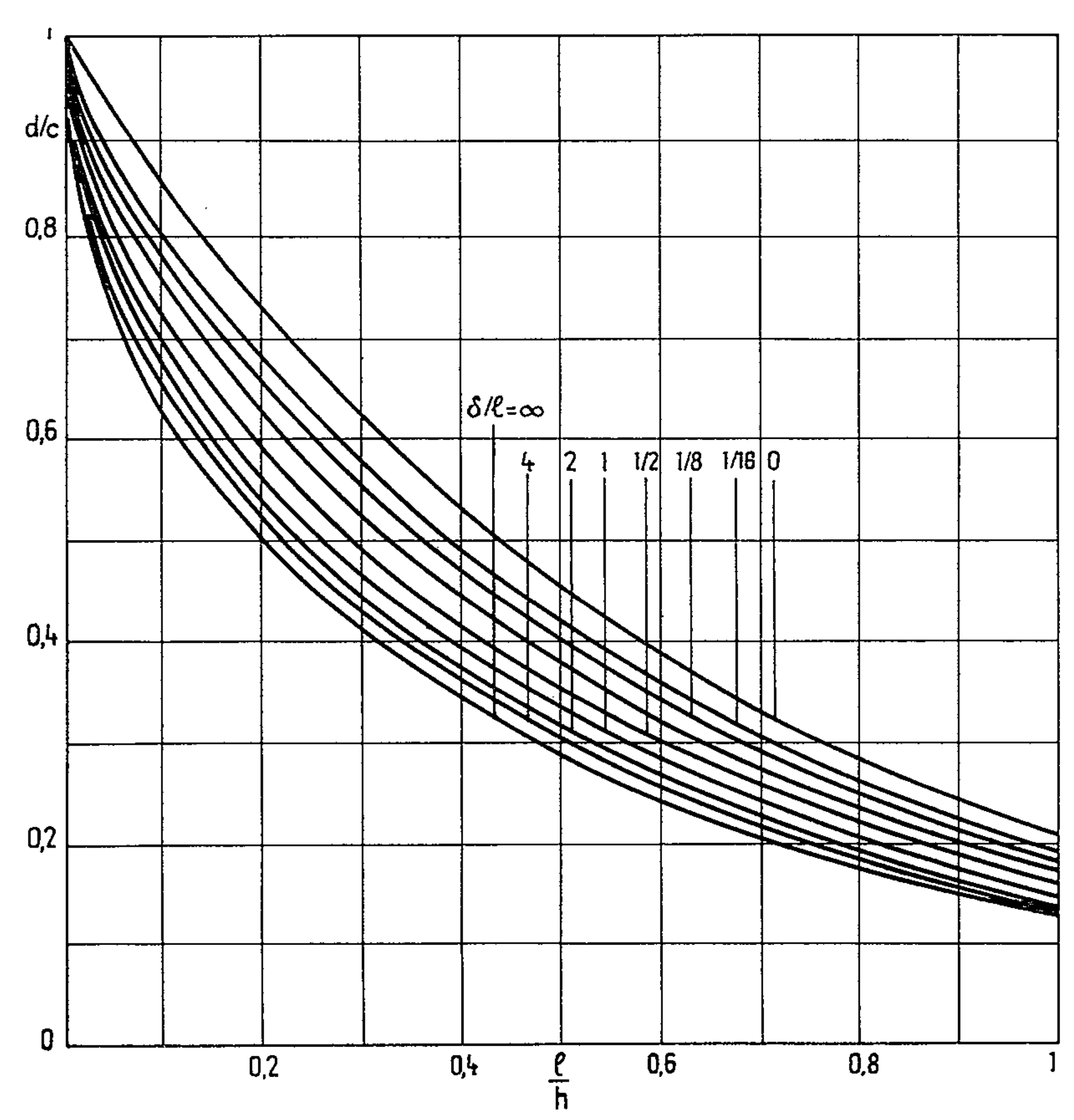


Fig. 3. — Le paramètre d de la transformation $z(\zeta)$.

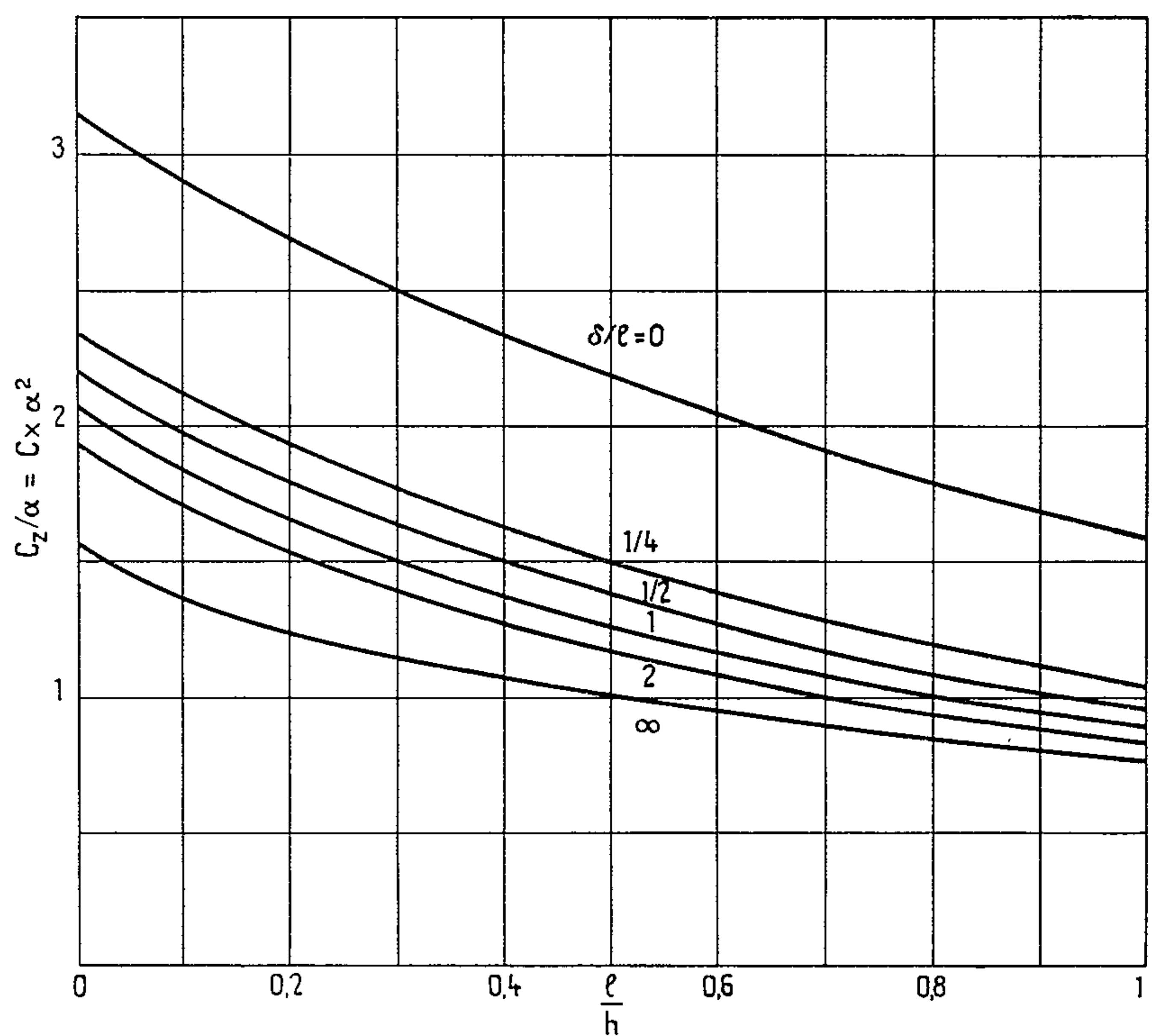


Fig. 4. — Effet de fond sur les coefficients C_z et C_x d'une plaque plane.

Des relations (2) et (3), on obtient les cas limites

$$\frac{\delta}{l}=0, \qquad \frac{C_z}{\alpha}=\frac{2h}{l}\left(1-e^{-\frac{\pi}{2}\frac{h}{l}}\right)$$

et

$$\frac{\delta}{l}=\infty, \qquad \frac{C_z}{\alpha}=\frac{h}{l}\left(1-\frac{d}{c}\right)^2, \qquad \text{avec} \quad \frac{l}{h}=\frac{1}{\pi}\left[2\,\mathrm{Log}\left(\frac{c}{d}\right)+\left(\frac{d}{c}\right)^2-1\right].$$

Pour une profondeur h/l infinie, on retrouve le résultat connu ([1])

$$\frac{h}{l}=\infty, \qquad \frac{C_z}{\alpha}=\frac{2\delta}{l}\left(1+\frac{k}{2}-\sqrt{1+k}\right), \qquad \text{avec} \quad \frac{l}{\delta}=\frac{1}{\pi}[k-\mathrm{Log}(k+1)],$$

avec notamment $C_z/\alpha=\pi$ pour $\delta/l=0$ et $C_z/\alpha=\pi/2$ pour $\delta/l=\infty$.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) J. AUSLANDER, *J. Ship. Res.*, 6, nº 2, octobre 1962.

(Centre d'Études aérodynamiques et thermiques, route de l'Aérodrome, Poitiers, Vienne.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Détermination analogique des caractéristiques hydrodynamiques d'un hydroptère d'envergure infinie immergé dans un fluide pesant.* Note (*) de M. **Daniel Fruman**, présentée par M. Henri Villat.

1. Les caractéristiques hydrodynamiques d'un hydroptère de corde s et d'envergure infinie en mouvement de translation uniforme de vitesse V_0 à une faible profondeur h sous la surface libre d'un milieu liquide parfait, pesant et indéfini, sont fonction de la profondeur réduite $\bar{h} = h/s$ et du nombre de Froude $F = V_0/\sqrt{gh}$ (g, accélération de la pesanteur). Nishiyama [1] et Isay [2] ont étudié ce problème par des méthodes théoriques dans le cas d'une plaque plane, et donne des résultats numériques succincts; la présente Note décrit, dans l'hypothèse des petites perturbations, une méthode de résolution générale utilisant la fonction de courant de perturbation ψ de l'écoulement relatif du fluide. Cette fonction, harmonique des variables (x, y), est évanescente à grande distance de l'hydroptère en amont et en profondeur, et satisfait aux conditions aux limites qui traduisent le contournement tangentiel du profil avec continuité de la pression au bord de fuite (condition de Joukowski), et le caractère isobare de la surface libre; dans l'actuelle théorie linéaire, les frontières sont confondues avec leurs projections respectives ($0 < x < s$, $y = 0$) et ($y = h$) sur la direction x du mouvement principal V_0. La méthode utilise le fait qu'à toute distribution de tourbillons liés au profil portant on peut faire correspondre numériquement, par composition des perturbations, connues [3], induites en surface par un tourbillon élémentaire immergé, les ordonnées $-\psi(x, h)/V_0$ de la surface libre que susciteraient effectivement ces tourbillons.

2. La solution du problème peut être obtenue pour un profil donné, quelconque, de l'hydroptère, par une suite d'opérations comportant chacune deux phases. Premièrement, pour une forme supposée de la surface libre, on détermine par analogie rhéoélectrique la répartition d'intensité des tourbillons liés au profil qui satisfait à la condition de Joukowski au bord de fuite de l'aile et admet la surface libre pour ligne de courant — sans toutefois y respecter la condition d'égale pression, dont le réglage délicat ne pourrait être obtenu qu'à l'aide de dispositifs peu éprouvés et d'emploi malaisé [4]. Deuxièmement, on détermine par composition numérique les ordonnées de la surface libre qu'induiraient réellement les tourbillons précédents; ce qui définit l'intumescence utilisée dans la détermination analogique d'une nouvelle loi d'intensités de tourbillons liés, etc.; le cycle d'opérations est poursuivi jusqu'à ce que les ordonnées de l'intumescence et les répartitions tourbillonnaires convergent simultanément vers des fonctions qui représentent la solution du problème posé. Quatre approximations sont généralement suffisantes.

3. Dans la phase analogique de l'approximation d'ordre k, la fonction ψ est représentée par le potentiel électrique d'un bassin plan B (*fig.* 1) rempli d'eau de conductivité σ sur une hauteur e. Sur un côté de la cuve, homologue de la surface libre, sont collées des électrodes E, E, ... petites par rapport aux dimensions de la cuve, portées au moyen d'un pont diviseur de 1000 points P_1 (5) aux potentiels $\psi_k(x, h)$ correspondant à l'intumescence imposée; ces potentiels reproduisent, à un facteur Γ_k près, la répartition

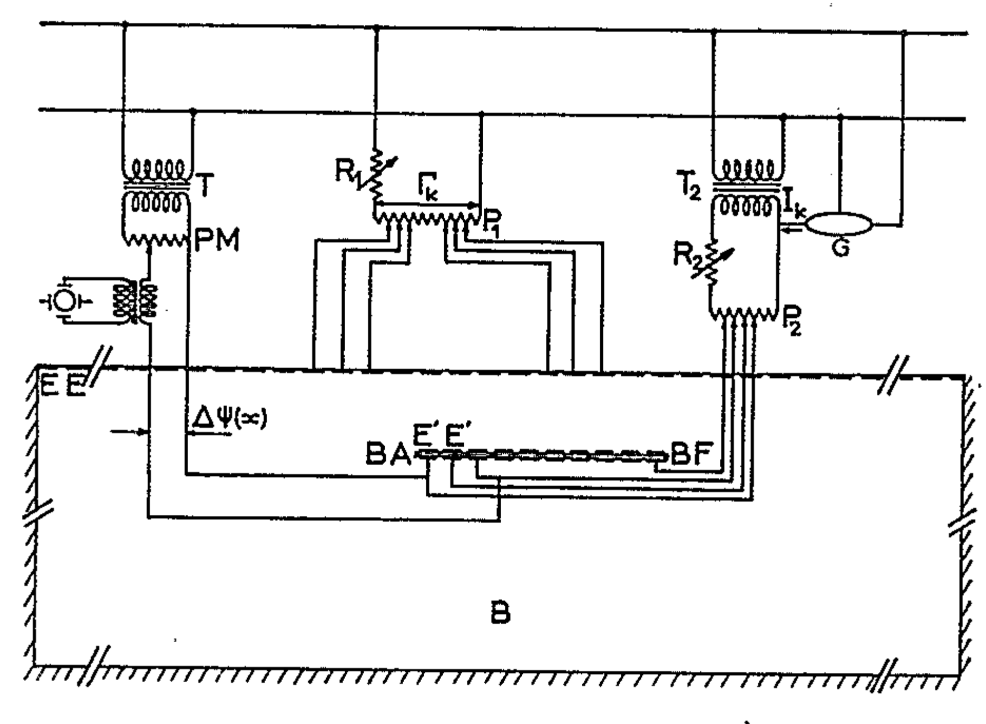


Fig. 1.

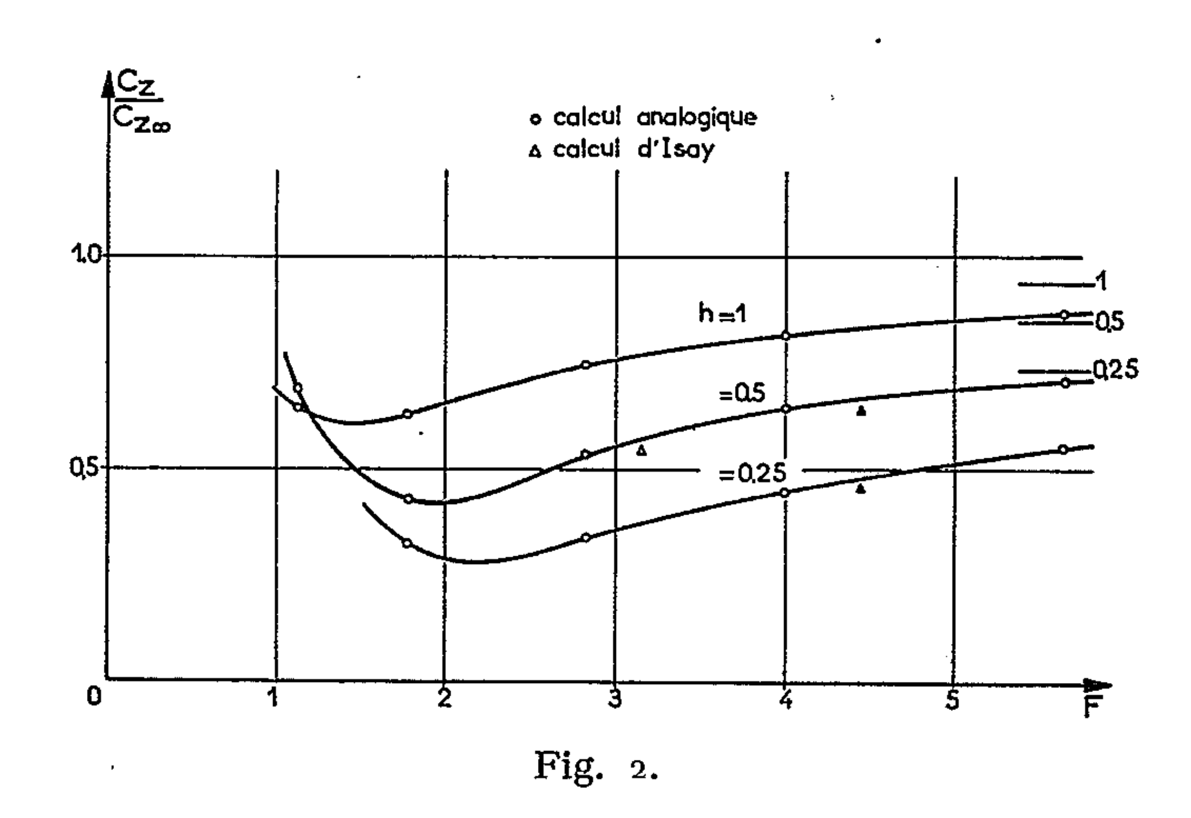


Fig. 2.

adimensionnelle d'ordonnées $\psi_{k-1}(x, h)/\Gamma_{k-1}$ obtenue par composition numérique dans la seconde phase de la précédente approximation, Γ_{k-1}, représentant la circulation autour du profil. La circulation actuelle Γ_k, constante de l'échelle des potentiels, est ajustable à volonté par variation d'une résistance R_1 en série avec le diviseur. Le profil est représenté par une plaquette isolante munie sur ses deux faces d'électrodes E', E', ... de largeur ε, reliées en vis-à-vis. Des ordonnées $y = \alpha f(x)$ proportionnelles à celles $f(x)$ du profil proposé sont simulées aux centres x_n des électrodes par des potentiels électriques obtenus sur un second diviseur P_2 alimenté indépendamment; l'échelle α des potentiels est ici aussi ajustable à volonté

au moyen d'une résistance R_2. L'intensité globale débitée par les électrodes de la plaquette-profil est nulle tant que le circuit secondaire du transformateur T_2 ne comporte pas d'alimentation dérivée; si, au contraire, on y introduit une intensité I_k prélevée de manière appropriée sur l'alimentation primaire (par exemple à l'aide d'un générateur de courant non dissipatif G permettant un réglage de I_k indépendamment de l'échelle des potentiels fixée par R_2), ce courant est émis en totalité par les électrodes E' et caractérise, selon une propriété connue de l'analogie, la circulation des vitesses autour du profil; plus précisément, $\Gamma_k = - I_k/\sigma e$. Si donc la somme des intensités débitées par les électrodes de la surface libre est bien automatiquement opposée à I_k, puisque le montage d'alimentation et le bassin sont conservatifs, il importe, pour que l'écoulement soit correctement représenté, que le facteur d'échelle Γ_k des potentiels des électrodes E et l'intensité I_k des électrodes E' soient reliés de la manière précédente; pour des raisons de commodité expérimentale, on fixe initialement I_k et l'on ajuste Γ_k à la valeur convenable à l'aide de R_1. On règle alors R_2 de manière que la condition de Joukowski au bord de fuite soit remplie. La valeur du coefficient de dilatation α est alors obtenue par

$$\alpha = \frac{\Delta\psi}{V_0 \Delta f(x)},$$

où $\Delta\psi$ représente la différence de potentiel électrique entre deux électrodes quelconques E'E', entre lesquelles la différence des ordonnées est $\Delta f(x)$; la mesure des potentiels est effectuée au moyen d'un pont de mesure découplé à l'aide d'un transformateur T.

4. Les calculs ont été conduits pour trois profondeurs réduites $\bar{h} = 0{,}25$; 0,50 et 1,00 et des nombres de Froude allant de 1 à 6, le profil étant constitué par une plaque plane $y = \alpha x$; la constante de dilatation α est ici l'angle d'incidence de la plaque. La figure 2 donne en fonction du nombre de Froude les valeurs obtenues par la présente méthode pour le rapport Cz/Cz_∞ du coefficient de portance de l'hydroptère à celui de la plaque plane en fluide indéfini à la même incidence, ainsi que celles calculées numériquement par Isay.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) T. Nishiyama, *A. S. N. E. Journal*, 1958, p. 559-567.

(2) W. H. Isay, *Ingenieur-Archiv*, 27, 1960, p. 295-313.

(3) J. V. Wehausen et E. V. Laitone, *Handbuch der Physik*, 9, 1961, p. 489-491.

(4) A. G. Strandhagen et C. A. Welsh, *Proc. of the 7th Midwestern Mechanics Conference*, 1961, p. 613-622.

(5) Huard de la Marre, *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, n° 340, mars 1958, p. 98.

(*Centre de Calcul analogique du C. N. R. S.,*
29, *avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine*).

HYDRAULIQUE. — *Pente de la ligne d'énergie dans les courants rectilignes uniformes sur fonds mobiles.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Relation entre la pente de la ligne d'énergie et les caractéristiques du courant, dans le cas de disparition de la forme plate initiale du fond.

1. La formule de Manning-Gauckler-Strickler permet de calculer la pente de la ligne d'énergie d'un courant rectiligne uniforme sur fond mobile *avant* qu'il n'ait fait disparaître la forme plate initiale du fond.

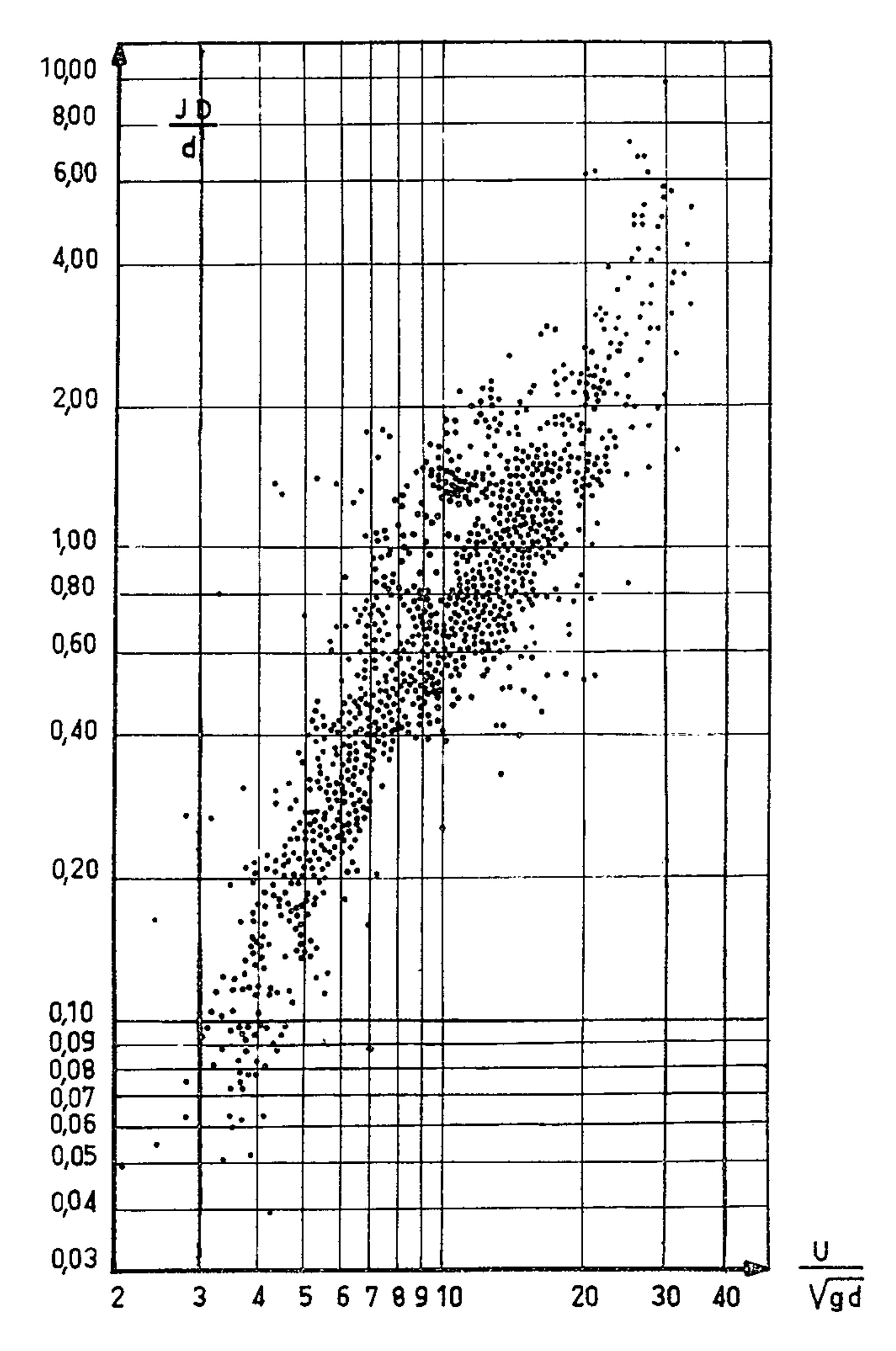
La présente Note a pour objet d'indiquer comment calculer cette pente J en fonction des caractéristiques du courant *après* qu'il ait fait disparaître la forme plate initiale du fond (pour la remplacer par des rides, dunes, formes de transition et antidunes).

2. Le courant perd la quantité d'énergie J par unité de volume, et il perd par suite la quantité d'énergie JD/d par unité de surface du fond à l'échelle des matériaux qui le composent (en désignant la hauteur d'eau par D, et le diamètre médian des matériaux du fond par d). La figure jointe montre que cette perte d'énergie par unité de surface du fond ne dépend que de la turbulence sur le fond, c'est-à-dire du nombre de Froude $U/\sqrt{gd}$, à l'échelle commune des matériaux du fond (en désignant par U la vitesse moyenne d'écoulement du liquide).

Cette figure rassemble les résultats de 1291 mesures de pente de lignes d'énergie sur fonds de sable siliceux qui se répartissent comme suit :

701 Gilbert et Murphy (U.S. Geological Survey Professional Paper No. 86, 1914);
278 Simons, Richardson et Albertson (Reports Colorado State University, 1961; Reports U.S. Geological Survey, 1963);
57 Brooks et Vanoni (Transactions American Society of Civil Engineers, 1958);
43 Chabert et Chauvin (Rapports Laboratoire National d'Hydraulique, 1961-1962);
41 Kennedy (Reports California Institute of Technology, 1961);
40 Frijlink (Rapports Laboratoire d'Hydraulique de Delft, 1952);
37 Shinohara et Tsubaki (Reports Kyushu University, 1959);
25 Tsubaki, Kawasumi et Yasutomi (Reports Kyushu University, 1953);
22 Leopold et Wolman (U.S. Geological Survey Professional Paper No. 282 B, 1957);
21 Meyer-Peter et Muller (Rapports Congrès de l'A.I.R.H., 1948);
12 Vanoni et Nomicos (Proceedings American Society of Civil Engineers, 1959);

12 Leopold (Report U.S. Army Missouri River Division, No. E 68);
2 Culbertson et Jordan (Proceedings American Society of Civil Engineers, 1960).



3. Les 1291 mesures précédentes s'échelonnent dans une gamme de variations extrêmement large :

Hauteurs d'eau (mm)	8 à 8 700
Vitesses d'écoulement (cm/s)	13 à 199
Diamètres médians du sable (μ)	91 à 8 500
Pentes de la ligne d'énergie	5 à 4 030 pour 100 000

et l'ensemble des points correspondants s'aligne grossièrement le long d'une droite de pente 11/6 sur un graphique logarithmique.

On a donc, avec le même degré de précision,

$$\frac{JD}{d} = 0,01 \left(\frac{U}{\sqrt{gd}}\right)^{\frac{11}{6}}$$

et, par suite, après transformations algébriques évidentes,

$$J = 0{,}01\left(\frac{U^2}{gD}\right)^{\frac{11}{12}} \times \left(\frac{d}{D}\right)^{\frac{1}{12}}$$
$$= 0{,}01\frac{U^2}{gD} \times \left(\frac{\nu}{Ud}\right)^{\frac{1}{6}} \times \left(\frac{gd^3}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{12}}.$$

Ces formules valent, comme notre figure, pour n'importe quel type de déformations du fond, après disparition de la forme plate initiale. Leur précision vaut celle de la formule de Manning-Gauckler-Strickler, mais il paraît difficile de faire mieux tant qu'on n'aura pas éliminé les causes d'erreur suivantes dans de nouveaux essais :

1° exécution des mesures sans attendre l'équilibre définitif des fonds (1);

2° représentation simplifiée des ondulations de la surface libre et du fond par des droites (2);

3° représentation simplifiée du rayon hydraulique par la hauteur d'eau (3);

4° représentation simplifiée de la courbe granulométrique et du coefficient de forme des matériaux mobiles par un diamètre médian;

5° non-parallélisme de la surface libre et du fond (4);

6° variations de température en cours d'essai (5).

4. La tension de frottement τ du liquide à la paroi est égale à $\overline{\omega}$ JD, en désignant le poids volumique du liquide par $\overline{\omega}$. Mais elle est égale aussi à ρU_x^2 en désignant par $\overline{\omega}$ la masse volumique du liquide, par U_x la vitesse étoilée.

La perte d'énergie par unité de surface du fond JD/d est donc égale au carré du nombre de Froude étoilé $(U_x/\sqrt{gd})^2$, à l'échelle commune des matériaux du fond.

Elle est égale du même coup à $\rho U_x^2/\rho gd$, qui est lui-même identiquement égal à $(\overline{\omega}'/\overline{\omega})\ (\tau/\overline{\omega}'d)$, et la perte d'énergie par unité de surface du fond est égale à $\overline{\omega}'/\overline{\omega}$ fois le rapport de Shields, en désignant le poids volumique des grains dans l'eau par $\overline{\omega}'$.

Ces équivalences permettent de présenter les formules du paragraphe 3 sous bien d'autres formes, qu'il est extrêmement facile d'obtenir et dont il nous suffira par suite de signaler ici l'existence.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) La vitesse moyenne de l'eau augmente notamment de 7 % lorsqu'on passe de 4 à 20 h d'essai pour l'essai n° 30 de Leopold et Wolman.

(2) La hauteur d'eau réelle varie notamment du simple au triple d'un point à l'autre du canal pour l'essai n° 44 de Simons et Richardson sur sable de 0,45 mm avec antidunes.

(3) L'écart est notamment de l'ordre de 50 % du rayon hydraulique pour les essais de Brooks, Vanoni et Nomicos en canal de 0,27 m de largeur.

(4) L'écart est notamment de l'ordre de 35 % de la pente du fond (avec maximum de 354 %) pour les essais de Leopold et Wolman, et de l'ordre de 15 % de la pente du fond (avec maximum de 70 %) pour les essais de Gilbert et Murphy.

(5) La pente superficielle varie notamment de 11,5 % pour 10° d'écart de température dans les essais de Nomicos et Brooks.

(28, *boulevard d'Argenson, Neuilly-sur-Seine.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie photoélectrique en trois couleurs (U. B. V.) d'étoiles chaudes dans la « Selected area » 8.* Note (*)

de M. **Joseph Henri Bigay** et Mme **Madeleine Lunel**, transmise par M. Jean Dufay.

Nous avons mesuré la magnitude visuelle V et les indices de couleur B-V et U-B de 263 étoiles chaudes de la S. A. 8. Le diagramme Q/(B-V) montre les excès de couleur et permet de lire directement le type spectral de ces étoiles. En dehors d'une région fortement obscurcie, dans la partie nord de l'aire, le diagramme absorption visuelle en fonction de la distance montre que la S. A. 8 est une aire galactique relativement transparente.

1. Nous avons effectué les mesures photoélectriques, en trois couleurs [système photométrique U. B. V. de Johnson et Morgan (1)] de 263 étoiles de la S. A. 8 de type moins avancé que A 2; les magnitudes visuelles sont comprises entre 7,76 et 13,00. Le programme d'observation avait été établi d'après la classification spectrale du Bergedorfer Spektral Durchmusterung (B. S. D.) (2); les coordonnées du centre de l'aire sont :

α (1900).	δ (1900).	l_{I}.	b_{I}.	l_{II}.	b_{II}.
1 h 0 mn	+60° 10′	92°	−2°	125°	−2°

Le photomètre, les filtres et la technique de mesure utilisés ont été décrits par l'un de nous (3). Les observations furent effectuées au foyer Cassegrain des télescopes de 80 cm (F = 1220 cm) et de 60 cm (F = 980 cm) de l'Observatoire de Haute Provence.

Les coefficients d'absorption, dans les trois couleurs ont été déterminés chaque nuit par la méthode de Bouguer et le rattachement au système U. B. V. par l'observation d'une dizaine d'étoiles, de couleurs très différentes, appartenant à l'amas M 39.

Le catalogue contenant les mesures ainsi que la carte d'identification seront donnés dans une publication plus détaillée. Le calcul de l'écart moyen pour toutes les étoiles a donné le résultat suivant : 0,02 magn. pour V et U-B, un peu moins de 0,02 magn. pour B-V.

2. Nous avons représenté sur la figure 1 la relation entre la grandeur $Q = (\text{U-B}) - 0{,}72\,(\text{B-V})$ et l'indice B-V. Les étoiles étudiées situées à des distances très diverses et observées dans des directions légèrement différentes — aire de 3° 1/2 de côté — sont très inégalement affectées par l'absorption interstellaire, ce qui explique la grande dispersion des points dans le plan. En l'absence d'absorption, ces points seraient groupés au voisinage de la droite OB.

L'excès de couleur visuel E_v de chaque étoile pourrait être lu directement sur la figure 1 : il est représenté par le décalage horizontal des points vers la droite par rapport à OB. Les droites parallèles à OB délimitent dans le plan des bandes obliques entre lesquelles viennent se placer les

points relatifs aux étoiles dont les excès de couleur augmentent de gauche à droite.

On sait qu'il existe une étroite corrélation entre la valeur de Q et le type spectral à l'intérieur de la classe B. La photométrie U. B. V. permet ainsi la détermination précise du type spectral des étoiles B. Les droites horizontales correspondant aux différentes valeurs de Q portées en ordonnées séparent ainsi les différents types spectraux de la classe B.

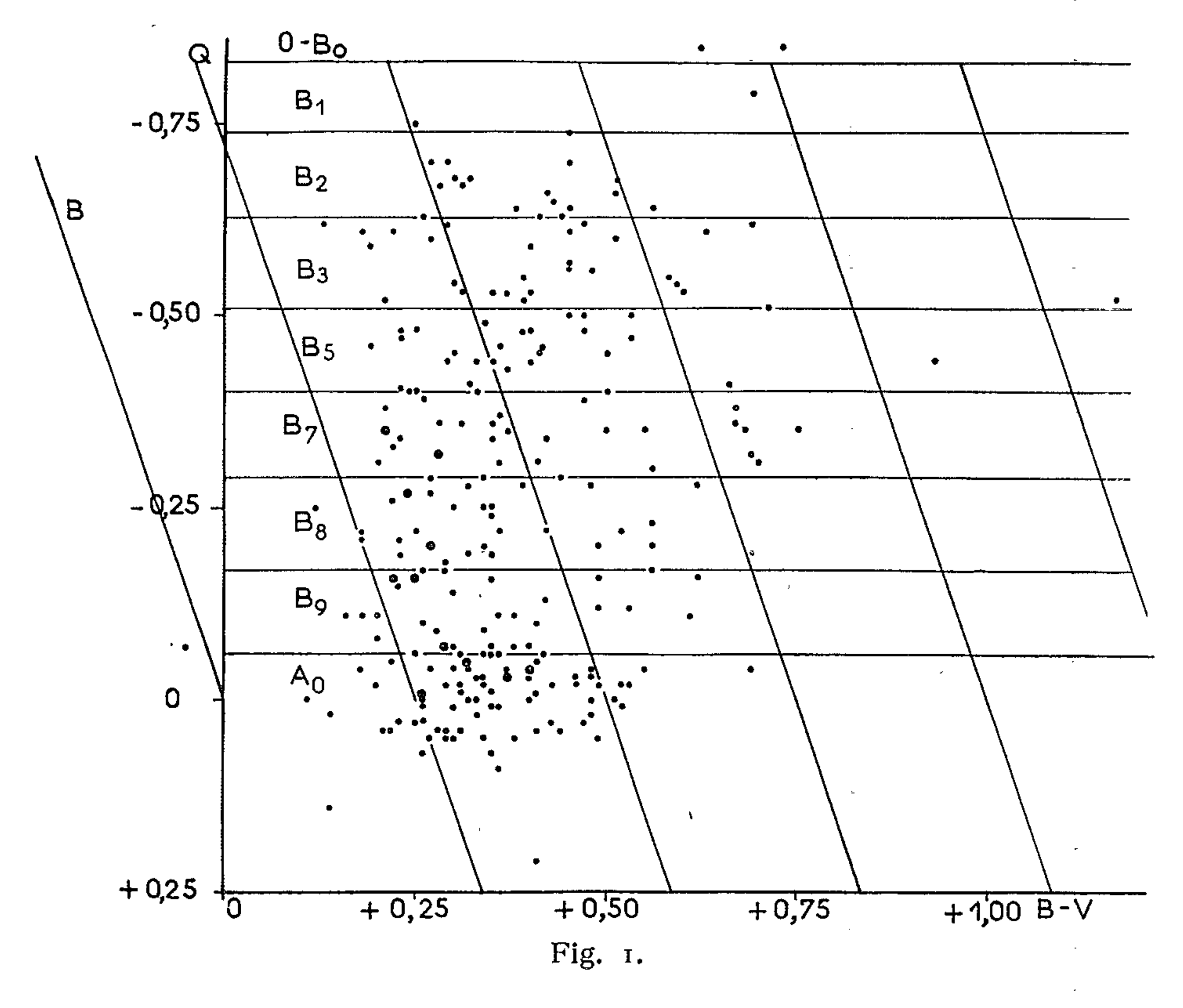


Fig. 1.

3. Nous avons déterminé de deux manières différentes les excès de couleur E_v de chacune de ces étoiles :

1° à partir de la grandeur Q qui donne l'indice de couleur intrinsèque $(B\text{-}V)_0$ des étoiles non rougies par la relation :

$$(B-V)_0 = -0{,}009 + 0{,}337\,Q$$

et $E_v = (B\text{-}V) - (B\text{-}V)_0$;

2° au moyen du nomogramme de Johnson (4).

Les résultats diffèrent en général de 0,01 magn., parfois 0,02. Nous avons obtenu alors les absorptions visuelles A_v, puis les magnitudes apparentes visuelles V_0 corrigées de l'absorption interstellaire. Pour calculer les distances de ces étoiles, il est nécessaire de connaître leurs magnitudes absolues M_v qu'il n'est pas possible d'obtenir par la seule photométrie U.B.V.

Étant donnée la grande prédominance des étoiles naines par rapport aux géantes et surtout aux supergéantes, on peut admettre en première

approximation que toutes ces étoiles sont des naines. Dans cette hypothèse, nous avons calculé les distances de ces étoiles, corrigées de l'absorption interstellaire. Nous avons adopté les magnitudes absolues des naines des différents types spectraux de la classe B données par J. Boulon ([5]).

Nous avons pu obtenir alors les distances approximatives de ces étoiles, distances minimales puisqu'il s'y trouve un certain nombre de géantes et peut-être de supergéantes que nous avons considérées comme des étoiles de la séquence principale.

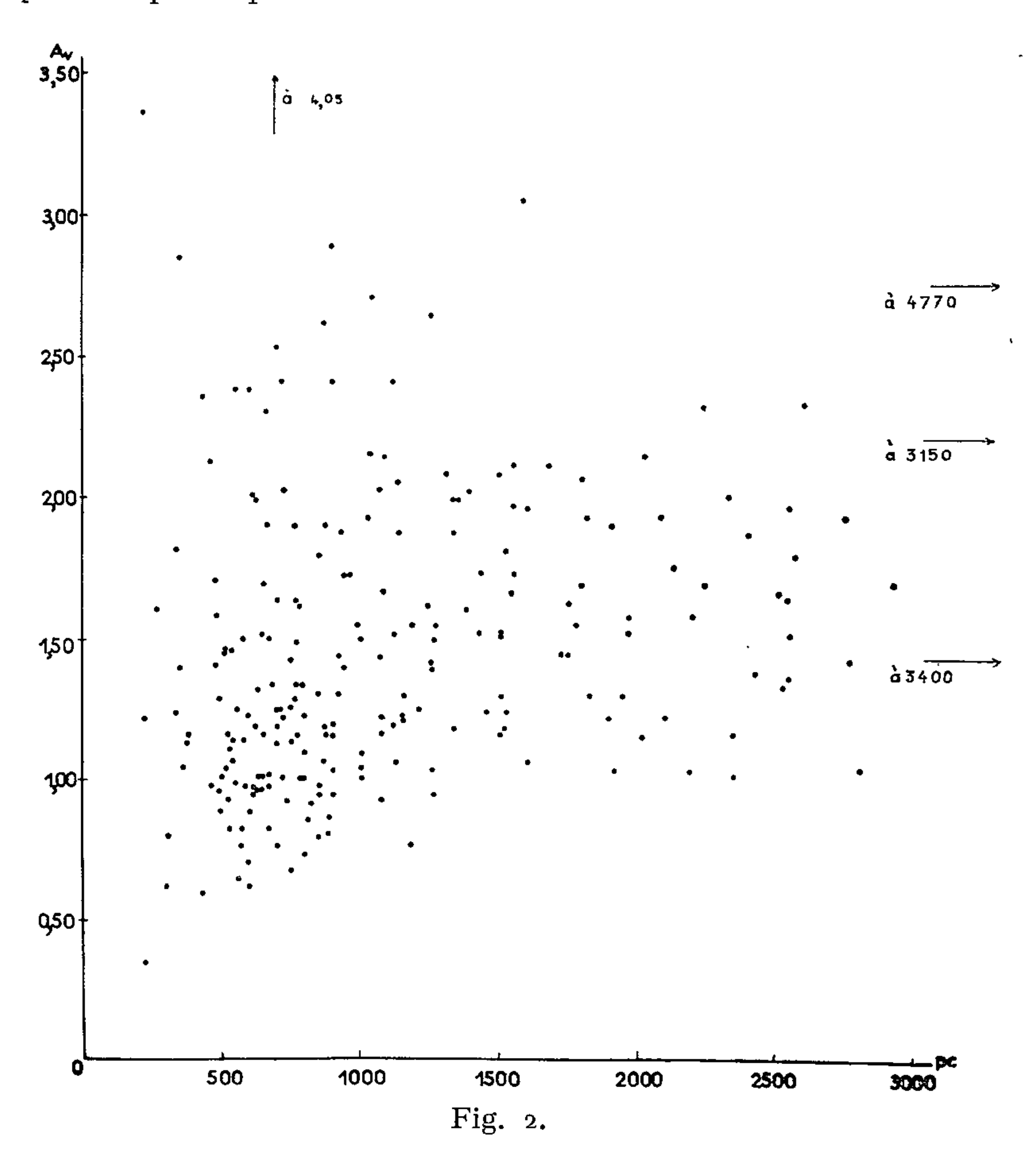


Fig. 2.

4. Sur la figure 2, nous avons porté l'absorption visuelle A_v en fonction de la distance r. L'absorption générale, dans cette direction de la Voie lactée est déjà appréciable à une distance de 250-300 pc; la présence d'un nuage absorbant à proximité du Soleil paraît donc évidente. Notre programme ne comprenant pas d'étoiles plus rapprochées, il ne nous est pas possible de préciser davantage la distance de la face antérieure de ce nuage, mais un travail récent de U. Sjögren ([6]) montre que l'absorption dans la S. A. 8 est très faible jusqu'à environ 200 pc.

Au-delà de 300 pc, l'absorption croît progressivement jusqu'à 1000 pc où semble se situer la face postérieure du nuage absorbant. De 1000 à 3 000 pc, on ne constate pas d'augmentation sensible de l'absorption

en fonction de la distance; il n'y a donc pas de nuage absorbant entre 1 et au moins 3 kpc dans cette direction.

On remarque sur la figure 2 la présence d'une quinzaine d'étoiles dont l'absorption visuelle atteint très rapidement une valeur élevée : plus de 2 magn. dès 500 pc. L'examen du « sky atlas » du Palomar montre très nettement que ces étoiles appartiennent à une région fortement assombrie, située dans la partie nord de l'aire, à une déclinaison supérieure à + 61°. Par contre, les étoiles les moins affectées par l'absorption se situent, pour la plupart, dans un riche nuage stellaire qui s'étend à peu près suivant la diagonale de l'aire, du sud-est au nord-ouest, en passant au voisinage de l'étoile brillante γ *Cassiopeæ*.

En dehors de la région fortement obscurcie au nord de l'aire, l'absorption générale causée par le nuage absorbant est comprise entre 1,0 et 2,2 magn. La S. A. 8 est donc dans l'ensemble une aire où la transparence, au voisinage du plan galactique, est relativement élevée.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) H. L. Johnson et W. W. Morgan, *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 313.
(2) A. Schwassmann, P. J. Van Rhijn, *Bergedorfer Spektral Durchmusterung der 115 nördlichen Kaptenschen Eichfelder Hamburger Sternwarte in Bergedorf*, 1, 1935.
(3) J. H. Bigay, *J. Observ.*, 46, 1963, p. 319.
(4) H. L. Johnson, *Lowell Observatory*, 4, Bull. n° 90, n° 2.
(5) J. Boulon, *Thèse*; *J. Observ.*, 46, n°s 8 et 9, 1963, p. 187.
(6) U. Sjögren, *Arkiv för Astron.*, 3, n° 4, 1964, p. 339.

(Observatoires de Lyon, Saint-Genis-Laval, Rhône et de Haute Provence, Saint-Michel-l'Observatoire, Basses-Alpes.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les distributions ponctuelles attachées aux ondes cylindriques.* Note (*) de M. **Guy Dumery**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Précisions sur la nature des sources ponctuelles génératrices des ondes cylindriques d'ordre n. Nous donnons quelques exemples d'application.

Considérons l'opérateur $\mathcal{L} = [(\partial/\partial x) + i(\partial/\partial y)]$ et son conjugué $\bar{\mathcal{L}} = [(\partial/\partial x) - i(\partial/\partial y)]$.

Ces opérateurs ont pour expression en coordonnées polaires :

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right) e^{i\theta}; \qquad \bar{\mathcal{L}} = \left(\frac{\partial r}{\partial} - \frac{i}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right) e^{-i\theta}.$$

Nous allons appliquer ces opérateurs aux ondes cylindriques d'ordre n

$$\varphi_n^{1,2} = \mathrm{H}_n^{1,2}(kr)\, e^{in\theta},$$

H_n^1 désignant la fonction de Hankel de première espèce d'ordre n, H_n^2 la fonction de Hankel de deuxième espèce d'ordre n.

Il résulte de la linéarité des opérateurs $\mathcal{L}$, $\bar{\mathcal{L}}$, et de l'opérateur d'Helmholtz, que $\mathcal{L}\varphi_n^{1,2}$ et $\bar{\mathcal{L}}\varphi_n^{1,2}$ sont des solutions de l'équation des ondes $\Delta\varphi + k^2\varphi = 0$.

Or

$$\mathcal{L}\varphi_n^{1,2} = \left[\frac{\partial}{\partial r}(\mathrm{H}_n^{1,2}(kr)) - \frac{n}{r}\mathrm{H}_n^{1,2}(kr)\right] e^{i(n+1)\theta},$$

$$\bar{\mathcal{L}}\varphi_n^{1,2} = \left[\frac{\partial}{\partial r}(\mathrm{H}_n^{1,2}(kr)) + \frac{n}{r}\mathrm{H}_n^{1,2}(kr)\right] e^{i(n-1)\theta}.$$

$\mathcal{L}\varphi_n^{1,2}$ et $\bar{\mathcal{L}}\varphi_n^{1,2}$ sont donc proportionnelles respectivement aux ondes cylindriques d'ordre $n + 1$ et $n - 1$.

C'est-à-dire :

$$\mathcal{L}\varphi_n^{1,2} = \alpha\varphi_{n+1}^{1,2}, \tag{1}$$

$$\bar{\mathcal{L}}\varphi_n^{1,2} = \beta\varphi_{n-1}^{1,2}. \tag{2}$$

α et β désignant deux constantes qu'on détermine facilement au moyen des formules de récurrence des fonctions de Bessel :

$$\mathrm{H}_n'^{1,2}(z) + \frac{n}{z}\mathrm{H}_n^{1,2}(z) = \mathrm{H}_{n-1}^{1,2}(z),$$

$$\mathrm{H}_n'^{1,2}(z) - \frac{n}{z}\mathrm{H}_n^{1,2}(z) = -\mathrm{H}_{n+1}^{1,2}(z).$$

Soit : $\alpha = -k$; $\beta = k$.

Par itération des formules (1) et (2) on démontre facilement les relations :

$$\varphi^{1,2}_{m+n} = \frac{1}{(-k)^n}\mathcal{L}^n \varphi^{1,2}_m; \qquad \varphi^{1,2}_{m-n} = \frac{1}{k^n}\overline{\mathcal{L}}^n \varphi^{1,2}_m.$$

En particulier :

$$\varphi^{1,2}_n = \frac{1}{(-k)^n}\mathcal{L}^n \varphi^{1,2}_0; \qquad \varphi^{1,2}_{-n} = \frac{1}{k^n}\overline{\mathcal{L}}^n \varphi^{1,2}_0.$$

Ces formules sont analogues à celle que A. Erdélyi a démontrée à propos des ondes sphériques ([1]).

On sait que $\varphi^{1,2}_n = H^{1,2}_n(kr)$ qui représente le potentiel d'une source ponctuelle, est lié à la distribution de Dirac $\delta(M-M')$ par l'équation :

$$(\Delta + k^2)\varphi^{1,2}_0 = 4i\,\delta(M-M').$$

Les ondes cylindriques d'ordre n sont donc liées aux distributions $\mathcal{L}\delta$ et $\overline{\mathcal{L}}\delta$: ce sont les solutions des équations d'ondes :

$$(\Delta + k^2)\varphi^{1,2}_n = \frac{4i}{(-k)^n}\mathcal{L}\,\delta(M-M'), \tag{3}$$

$$(\Delta + k^2)\varphi^{1,2}_{-n} = \frac{4i}{k^n}\overline{\mathcal{L}}\,\delta(M-M'). \tag{4}$$

La solution de première espèce vérifie la condition de Sommerfeld

$$\lim_{r\to\infty}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} - ik\varphi\right) = 0$$

et la solution de deuxième espèce la condition :

$$\lim_{r\to\infty}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} + ik\varphi\right) = 0.$$

Exemples d'application. — Nous donnerons tout d'abord un exemple qui montre que la considération des équations (3) et (4) suffit pour obtenir la plupart des propriétés des ondes cylindriques. Les exemples suivants contiennent des résultats que nous croyons nouveaux.

1. Considérons deux systèmes de coordonnées polaires R, Θ de centre Ω et r, θ de centre ω. Soient r_0 et θ_0 les coordonnées de Ω dans le repère r, θ.

Résolvons (3) en tenant compte de l'identité connue (2),

$$\delta(M-M') \equiv \frac{\delta(r-r')}{r}\,\delta(\theta-\theta').$$

Il vient

$$H^{1,2}_n(kr)\,e^{in\theta} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{i(m+n)\theta - im\theta_0}\begin{cases} J_{m+n}(kr)\,H^{1,2}_m(kr_0); & r < r_0,\\ J_m(kr_0)\,H^{1,2}_{m+n}(kr); & r > r_0.\end{cases}$$

C'est la formule de changement de coordonnées de Neumann.

2. Considérons par exemple un alignement de sources ponctuelles génératrices d'ondes cylindriques, également réparties selon l'axe Oy et distantes de la longueur constante b.

Évaluons la somme :

$$S_n^{1,2} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} H_n^{1,2}(kr_m)\, e^{in\theta_m},$$

où

$$r_m = \sqrt{x^2 + (y + mb)^2}; \qquad \theta_m = \text{arc tg}\,\frac{y - mb}{x}.$$

On a

$$(\Delta + k^2)\, S_n^{1,2} = \frac{4i}{(-k)^n}\, \mathcal{L}\left(\delta(x - x') \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(y - mb)\right).$$

Si l'on résout en utilisant le développement en série de Fourier de la distribution périodique $\delta(y - mb)$ il vient

$$S_n^{1,2} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^n \left(\frac{e^{i\varepsilon k x}}{2ikb} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{i\varepsilon\sqrt{k^2 - \frac{4m^2\pi^2}{b^2}}}}{ib\sqrt{k^2 - \frac{4m^2\pi^2}{b^2}}} \cos\frac{2\pi m y}{b}\right),$$

$$\varepsilon = +1 \quad \text{pour } S_n^1; \qquad \varepsilon = -1 \quad \text{pour } S_n^2.$$

Ces séries de Fourier sont convergentes pour $x \neq 0$, et convergentes au sens des distributions pour $x = 0$.

Nous avons utilisé ce résultat pour l'étude de la diffraction d'une onde par une grille à barreaux cylindriques.

3. Soit une répartition de sources de densité μ dans un domaine plan D. Ces sources créent un potentiel :

$$\varphi(x, y) = \iint_D \mu(x', y')\, H_0^1\left[k\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}\right] dx'\, dy'.$$

Pour un point (x, y) extérieur à D il est possible d'exprimer φ au moyen d'une série de multipôles qu'on obtient en développant $H_0^1\left[k\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}\right]$ en série de Taylor :

$$\varphi(x, y) = Q H_0^1\left[k\sqrt{x^2 + y^2}\right] - p_x \frac{\partial}{\partial x} H_0^1\left[k\sqrt{x^2 + y^2}\right] - p_y \frac{\partial}{\partial y} H_0^1\left[k\sqrt{x^2 + y^2}\right] + \dots.$$

Q est la charge totale : $Q = \iint_D \mu(x, y)\, dx\, dy$; les p sont les moments multipolaires, par exemple :

$$p_x = \iint_D \mu x\, dx\, dy; \qquad p_y = \iint_D \mu y\, dx\, dy.$$

On a alors

$$\Delta\varphi + k^2\varphi = 4i(Q\delta - p_x \delta'_x - p_y \delta'_y + \dots).$$

Cherchons à exprimer φ par un développement en série d'ondes cylindriques :

$$\varphi = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \varphi_n^1.$$

Alors :

$$\Delta\varphi + k^2\varphi = \frac{4i}{(-k)^n} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \mathcal{L}^n \delta.$$

On relie ainsi facilement les A_n aux moments multipolaires p qui sont en général plus simples à calculer.

(*) Séance du 22 mars 1965.
(1) A. Erdelyi, *Physica*, 4, n° 2, p. 107.
(2) *Voir* par exemple L. Schwartz, *Théorie des distributions*, 1, p. 104.

(*Laboratoire d'Acoustique générale, Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur les équations de Vlasov d'un plasma relativiste.* Note (*) de M. **Rémi Hakim**, présentée par M. A. Lichnerowicz.

Dans cette Note, nous nous proposons d'illustrer les méthodes de la Mécanique statistique relativiste étudiées dans [1]. Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas d'un plasma totalement ionisé.

Notations et définitions. — Nous utiliserons dans une très large mesure les notations et définitions de [1]. Nous appellerons e la valeur absolue de la charge de l'électron et Ze la charge des ions positifs. Nous désignerons par $f_I(x_\nu, u_\nu^I; s)$ et $f_E(x_\nu, u_\nu^E; s)$ les fonctions de distribution ioniques et électroniques (où x_ν représente les coordonnées d'espace-temps, u_ν la quadrivitesse et s le temps propre). Ces densités seront normalisées par la condition (1) :

$$\iint d_4\, d_4 u\, f(x_\nu, u_\nu; s)\, \delta(u^\nu u_\nu - 1) = 1, \tag{1}$$

le passage à la densité d'univers étant donné par

$$\rho(x_\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int d_4 u\, f(x_\nu, u_\nu; s)\, \delta(u^\nu u_\nu - 1). \tag{2}$$

Nous appellerons $F^{\mu\nu}_{\text{ext}}$ le champ électromagnétique extérieur et $F^{\mu\nu}$ le champ électromagnétique du plasma.

Les équations de Vlasov covariantes pour un plasma totalement ionisé. — A partir de la hiérarchie d'équations covariantes pour les fonctions de distributions à plusieurs particules donnée précédemment [1], il serait aisé (à l'aide de l'hypothèse de l'absence de corrélations binaires) de trouver ces équations. Toutefois, le caractère hamiltonien [2], du système dynamique constitué par une charge dans un champ électromagnétique extérieur, joint aux équations de continuité dans les espaces μ relativistes [1] des ions et des électrons, nous permettent d'écrire les équations de Liouville satisfaites par les distributions f_I et f_E :

$$\frac{\partial f_I}{\partial s} + u_I^\mu \partial_\mu f_I + \frac{F_I^\mu}{M_I} \frac{\partial}{\partial u_I^\mu} f_I = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial f_E}{\partial s} + u_E^\mu \partial_\mu f_E + \frac{F_E^\mu}{M_E} \frac{\partial}{\partial u_E^\mu} f_E = 0, \tag{4}$$

où F_I^μ et F_E^μ sont les forces agissant respectivement sur un ion et un électron (de masses respectives M_I et M_E). On a

$$F_I^\mu = Ze\,(F^{\mu\nu}_{\text{ext}} + F^{\mu\nu})\, u_\nu^I, \tag{5}$$

$$F_E^\mu = -e(F^{\mu\nu}_{\text{ext}} + F^{\mu\nu})\, u_\nu^E, \tag{6}$$

où $F^{\mu\nu}$ est le champ « self-consistent » du plasma (approximation de Vlasov) donné par les équations de Maxwell :

$$\partial\rho F^{\mu\nu} + \partial\mu F^{\nu\rho} + \partial\nu F^{\rho\mu} = 0 \tag{7}$$

$$\partial\mu F^{\mu\nu} = j^{\nu} \tag{8}$$

Le courant j^{ν} est donc donné par

$$j^{\nu}(x_{\alpha}) = Ze\int_{-\infty}^{+\infty} ds \int d_4 u \,\{ f_{\mathrm{I}}(x_{\alpha}, u_{\alpha}; s) - f_{\mathrm{E}}(x_{\alpha}, u_{\alpha}; s)\}\, u^{\nu}\,\delta(u^{\alpha}u_{\alpha} - 1). \tag{9}$$

Dans le cas où les ions sont distribués uniformément dans l'espace-temps, l'équation (4) se réduit (après intégration sur s) à l'équation cinétique déjà obtenue par différents auteurs et notamment par B. Kurşunoğlu ([3]), Les équations de Vlasov relativistes (3) et (4), jointes aux définitions (5) et (6) ainsi qu'aux équations de Maxwell (7) (8) et (9), constituent un système d'équations non linéaires couplées en f_{I} et f_{E}, qui permettent d'obtenir par exemple, des relations de dispersion pour les ondes se propageant dans le plasma. Dans le cas (intéressant du point de vue des applications à l'astrophysique) où le système est plongé dans un champ de gravitation (de « potentiels » $g_{\mu\nu}$), les diverses équations se récrivent immédiatement. Par exemple (3) se récrit ([4]) :

$$\frac{\partial f_{\mathrm{I}}}{\partial s} + u_{\mathrm{I}}^{\mu}\nabla_{\mu} f_{\mathrm{I}} + \left\{\frac{F_{\mathrm{I}}^{\mu}}{M_{\mathrm{I}}} + M_{\mathrm{I}}\Gamma^{\mu}_{\nu\alpha} u^{\nu} u^{\alpha}\right\}\frac{\partial}{\partial u_{\mathrm{I}}^{\mu}} f_{\mathrm{I}} = 0$$

(où $\Gamma^{\mu}_{\nu\alpha}$ est le symbole de Christoffel, tiré des $g_{\mu\nu}$) et l'équation de Maxwell (8) :

$$\nabla_{\mu} F^{\mu\nu} = j^{\nu},$$

où ∇_{μ} est la dérivation covariante dans la variété espace-temps de tenseur métrique $g_{\mu\nu}$.

Linéarisation des équations de Vlasov relativistes. — Dans la suite, nous nous limiterons, pour simplifier, au cas stationnaire $[(\partial s) f = 0]$, ce cas correspondant d'ailleurs à la recherche de la solution usuelle [([1]), ([5])]. Si l'on désire étudier le plasma au voisinage de l'équilibre (local ou uniforme) ou si l'on désire étudier la propagation d'ondes de faible amplitude, on doit faire l'hypothèse que les densités f_{E} et f_{I} ne diffèrent que peu de leur valeur à l'équilibre [c'est-à-dire des distributions de Maxwell-Boltzman relativistes ([5])]; de sorte que nous pourrons, au moins en première approximation, négliger les termes quadratiques. Nous poserons donc

$$f_{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{E}}\rho_{\mathrm{BE}} + \rho_{\mathrm{E}}, \tag{10}$$

$$f_{\mathrm{I}} = n_{\mathrm{I}}\rho_{\mathrm{BI}} + \rho_{\mathrm{I}}, \tag{11}$$

où n_{E} et n_{I} sont les densités propres électroniques et ioniques, ρ_{B} est la distribution de Maxwell-Boltzman relativiste ([5]), ρ_{E} et ρ_{I} sont les écarts

à l'équilibre. Les transformées de Fourier des équations (3) et (4) s'écrivent :

(12) $$ik_\mu u_{\rm I}^\mu \tilde{f}_{\rm I} - \frac{Ze}{M_{\rm E}} F_{\rm ext}^{\mu\nu} u_\nu^{\rm I} \frac{\partial}{\partial u_\nu^{\rm I}} \tilde{f}_{\rm I} = \frac{1}{M_{\rm I}} A(\tilde{f}_{\rm I}, \tilde{f}_{\rm E}),$$

(13) $$ik_\mu u_{\rm E}^\mu \tilde{f}_{\rm E} + \frac{e}{M_{\rm E}} F_{\rm ext}^{\mu\nu} u_\nu^{\rm E} \frac{\partial}{\partial u_\nu^{\rm E}} \tilde{f}_{\rm E} = \frac{1}{M_{\rm E}} A(\tilde{f}_{\rm E}, \tilde{f}_{\rm I}),$$

où

(14) $$A(\tilde{f}_{\rm I}, \tilde{f}_{\rm E}) = 4\pi i Z e^2 u_\nu^{\rm I} \int d_4 u'\, d_4 k' \left(\frac{k'^\mu u'^\nu - k'^\nu u'^\mu}{k'^\alpha k'_\alpha}\right) \{\tilde{f}_{\rm E} - \tilde{f}_{\rm I}\} \frac{\partial}{\partial u_{\rm I}^\mu} f_{\rm I}(k_\rho, u_\rho^{\rm I}).$$

En introduisant les expressions (10) et (11) dans (12), (13), (14) et en négligeant les termes quadratiques, nous obtenons les équations de Vlasov linéarisées qui s'écrivent, en l'absence de champ extérieur :

(15) $$\tilde{\rho}_{\rm I} = \frac{4\pi Z e^2 n_{\rm I}}{M_{\rm I}} \frac{u_\nu^{\rm I}}{k_\rho u_{\rm I}^\rho} \frac{\partial}{\partial u_{\rm I}^\mu}(\rho_{\rm BI}) \cdot \int d_4 u' \left(\frac{k^\mu u'^\nu - k^\nu u'^\mu}{k_\rho k^\rho}\right)(\tilde{\rho}_{\rm E} - \tilde{\rho}_{\rm I}),$$

(16) $$\tilde{\rho}_{\rm E} = \frac{-4\pi Z e^2 n_{\rm E}}{M_{\rm E}} \frac{u_{\rm E}^\nu}{k_\rho u_{\rm E}^\rho} \frac{\partial}{\partial u_{\rm E}^\mu}(\rho_{\rm BE}) \cdot \int d_4 u' \left(\frac{k^\mu u'^\nu - k^\nu u'^\mu}{k_\rho k^\rho}\right)(\tilde{\rho}_{\rm E} - \tilde{\rho}_{\rm I}).$$

Application aux oscillations d'un plasma relativiste. — Multipliant l'équation (15) par $u_{\rm I}^\alpha$, l'équation (16) par $u_{\rm E}^\alpha$ et intégrant les deux équations ainsi obtenues, il vient une équation linéaire et homogène pour les transformées de Fourier des courants dues aux petites perturbations $\rho_{\rm E}$ et $\rho_{\rm I}$:

(17) $$(\delta_\mu^\alpha - \omega_{\rm I}^2 B_{\mu {\rm I}}^\alpha)\tilde{J}_{\rm I}^\mu + \omega_{\rm I}^2 B_{\mu {\rm I}}^\alpha \tilde{J}_{\rm E}^\mu = 0,$$

(18) $$-\omega_{\rm E}^2 B_{\mu {\rm E}}^\alpha \tilde{J}_{\rm I}^\mu + (\delta_\mu^\alpha - \omega_{\rm E}^2 B_{\mu {\rm E}}^\alpha)\tilde{J}_{\rm E}^\mu = 0,$$

où les $\tilde{J}^\mu$ sont les courants, les $\omega_{\rm E,I}$ sont les pulsations des oscillations ioniques ou électroniques. Les tenseurs B_μ^α sont donnés par

(19) $$B_\mu^\alpha = \frac{1}{k_\rho k^\rho} \left\{ \int \frac{(k^\alpha u_\mu + k_\mu u^\alpha)}{k_\rho u^\rho} \rho_{\rm B}\, d_4 u - k_\rho k^\rho \int \frac{u^\alpha u_\mu}{(k_\rho u^\rho)^2} \rho_{\rm B}\, d_4 u - \delta_\mu^\alpha \right\}.$$

L'annulation du déterminant des équations (17) et (18) donne une relation de dispersion pour les ondes électromagnétiques se propageant dans le plasma. Dans le cas où la température électronique est égale à la température ionique, la relation de dispersion s'écrit :

(20) $$\frac{1}{(\omega_{\rm I}^2 - \omega_{\rm E}^2)} = (\text{valeur propre de } B_\mu^\alpha).$$

Conclusion. — Les équations de Vlasov relativistes données dans cette Note permettent également de nombreuses autres applications (par exemple, potentiel de Debye relativiste, calcul du tenseur de conductivité, hydrodynamique relativiste des fluides chargés, amortissement Landau etc.) qui seront étudiées dans un autre travail.

Pour tenir compte des corrélations binaires à courte distance, nous pouvons toujours rajouter un terme de collision, au second membre des

équations (3) et (4). Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir un terme de collision covariant ([6]), des sections efficaces covariantes pour la diffusion coulombienne, enfin un « cut off » covariant (car la section efficace coulombienne comporte une divergence caractéristique).

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) R. Hakim, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2997.
([2]) *Voir*, par exemple, G. Schay, *Nuovo Cimento*, 26, 1962, p. 291.
([3]) B. Kurşunoğlu, *Plasma fusion*, 1, 1961, p. 213.
([4]) N. Chernikov, *Acta Physica Polonica*, 23, 1963, p. 629.
([5]) J. L. Synge, *The relativistic gas*, Amsterdam, 1957. North Holl. Pub.
([6]) *Voir*, par exemple, W. Israël, *J. Math. Phys.*, 4, 1963, p. 1261.

(*Laboratoire de Physique théorique et Hautes Énergies, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ. — *Sur le lien entre le temps propre et l'accélération d'un point matériel. Remarques sur le groupe conforme.* Note (*) de M. S. KICHENASSAMY, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que le temps propre s' des horloges en mouvement uniformément suraccéléré varie en fonction de la grandeur a' des accélérations suivant $s' = p^{-1}(a'^2/2)$, ce qui exclut que le système de référence lié à un point matériel accéléré soit un système d'inertie. On fait aussi quelques remarques sur certaines transformations conformes particulières.

1. Soit S le système de référence lié au laboratoire et associé à un voisinage U de V_4 muni de la métrique riemannienne :

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha dx^\beta. \tag{1.1}$$

Soit L la ligne d'univers d'un point matériel M par rapport à S. La vitesse unitaire u^α, l'accélération γ^α, la suraccélération σ^α et l'hyperaccélération π^α sont définies par

$$u^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}, \qquad u^\alpha u_\alpha = 1, \qquad \frac{\nabla}{ds} = u^\sigma \nabla_\sigma; \tag{1.2 a}$$

$$\gamma^\alpha = \frac{\nabla u^\alpha}{ds} = a n^\alpha, \qquad u^\alpha n_\alpha = 0, \qquad n^\alpha n_\alpha = -1; \tag{1.2 b}$$

$$\sigma^\alpha = \frac{\nabla \gamma^\alpha}{ds} = \frac{\nabla a}{ds} n^\alpha + a(b b^\alpha + a u^\alpha), \qquad u^\alpha b_\alpha = b^\alpha n_\alpha = 0, \qquad b^\alpha b_\alpha = -1; \tag{1.2 c}$$

$$\left\{\begin{aligned} \pi^\alpha &= \frac{\nabla \sigma^\alpha}{ds} = 3a\frac{\nabla a}{ds} u^\alpha \\ &\quad + \left[\frac{\nabla}{ds}\frac{\nabla a}{ds} + a(a^2 - b^2)\right] n^\alpha + \left(a\frac{\nabla b}{ds} + 2b\frac{\nabla a}{ds}\right) b^\alpha + abc c^\alpha, \\ &\qquad u^\alpha c_\alpha = n^\alpha c_\alpha = b^\alpha c_\alpha = 0, \qquad c^\alpha c_\alpha = -1, \end{aligned}\right. \tag{1.2 d}$$

où n^α, b^α, c^α (resp. a, b, c) sont les première, deuxième et troisième normales (resp. courbures).

Soit S'_0 le système de référence lié à M au point $x^\alpha = x^\alpha_0$ de L et associé à un voisinage U′ (de V'_4 difféomorphe à V_4) de $x^{\alpha'} = b^{\alpha'}$ et soit :

$$ds'^2 = g_{\alpha'\beta'}\,dx^{\alpha'} dx^{\beta'} \tag{1.3}$$

la métrique riemannienne de V'_4, Soit :

$$dx^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\sigma\,dx^\sigma \tag{1.4}$$

la transformation qui permet de passer de U à U′, sans que la métrique ne soit nécessairement conservée.

En notant par les grandeurs primées celles relatives à S'_0 on peut définir ([1]) :

(i) les mouvements à accélération uniforme par

$$\sigma^{\alpha'} = a'^2 u^{\alpha'}; \tag{1.5}$$

(ii) ceux à suraccélération uniforme par

$$\pi^{\alpha'} = 3a' \frac{\nabla a'}{ds'} u^{\alpha'}. \tag{1.6}$$

Il est alors aisé de voir [1] que ces définitions de classes particulières de mouvements sont covariantes :

a. lorsque (1.4) conserve la métrique (cas de la Relativité générale) :

$$ds'^2 = ds^2; \tag{1.7}$$

b. lorsque (1.4) définit une transformation conforme :

$$ds'^2 = \Lambda^2(x^\alpha)\, ds^2. \tag{1.8}$$

2. Considérons maintenant le cas où V_4 est un espace-temps de Minkowski M_4 rapporté à un système de coordonnées cartésiennes (x^α) et où, sur U′, on a adopté un système de coordonnées normales $(x^{\alpha'})$ d'origine $b^{\alpha'}$. Lorsque M est animé d'un mouvement accéléré satisfaisant à (1.5) ou (1.6), les métriques (1.1) et (1.3) sont telles que :

$$ds'^2 = \eta_{\alpha'\beta'}\, dx^{\alpha'} dx^{\beta'} = \Lambda^2(x')\, ds^2 = \Lambda^2(x^\alpha)\, \eta_{\rho\sigma} dx^\rho dx^\sigma. \tag{2.1}$$

On sait alors que V'_4 est un espace-temps localement euclidien mais non normal et que (1.4) est donnée sous la forme :

$$x^{\alpha'} = \overline{a}^{\alpha'}{}_\sigma \dot{x}^\sigma = \overline{a}^{\alpha'}{}_\sigma X^\sigma u^{-1}, \qquad \overline{a}^{\alpha'}{}_\beta = (a^{\alpha'}{}_\beta)_{x^\alpha = x^\alpha_0} \tag{2.2}$$

où :

$$u = B - a^\lambda \Delta x_\lambda + C \Delta x^\lambda \Delta x_\lambda, \qquad \Delta x^\alpha = x^\alpha - x^\alpha_0, \tag{2.3}$$

$$X^\alpha = B \Delta x^\alpha + C^\alpha \Delta x^\lambda \Delta x_\lambda \tag{2.4}$$

sont solutions de :

$$\partial_{\lambda\mu} u = \frac{1}{2} \eta_{\lambda\mu} \partial_\sigma u\, \partial^\sigma u u^{-1}, \tag{2.5}$$

$$\partial_{\lambda\mu} X^\alpha = \eta_{\lambda\mu} (\partial_\sigma X^\alpha \partial^\sigma u - 2CX^\alpha) u^{-1}, \tag{2.6}$$

les conditions initiales $[x^\alpha = x^\alpha_0,\ (x^{\alpha'})_0 = b^{\alpha'} = 0]$ et les conditions de compatibilité imposant :

$$\eta_{\alpha'\beta'} \overline{a}^{\alpha'}{}_\rho a^{\beta'}{}_\sigma = \overline{B}^2 \eta_{\rho\sigma}, \qquad BC = a^\alpha a_\alpha, \qquad C^\alpha = -a^\alpha, \tag{2.7}$$

(2.5) exprime les conditions d'intégrabilité de (1.4) et (2.6) permet d'achever l'intégration de $a^{\alpha'}{}_\beta$. Les transformations (2.2) forment un groupe semi-simple, le groupe conforme à 15 paramètres (en incluant les $b^{\alpha'}$).

3. Lorsque le mouvement de M est à suraccélération uniforme, (1.2) et (1.6) conduisent à poser :

$$a'b'c' = 0, \qquad \frac{a'\, db'}{ds'} = \frac{2b'\, da'}{ds'} = 0, \qquad \frac{d^2 a'}{ds'^2} + a'(a'^2 - b'^2) = 0 \tag{3.1}$$

dont la solution générale est fournie par

$$c' = 0, \qquad a'^2 b' = k; \tag{3.2}$$

$$s' = p^{-1}(A') = \int_{A'}^{\infty} \frac{dt}{\sqrt{4t^3 - ht - K^2}} \qquad A' = -\frac{a'^2}{2}; \tag{3.3}$$

avec

$$\left(\frac{da'}{ds'}\right)^2 + \frac{a'^4}{2} + ka'^{-2} = \frac{h}{2}. \tag{3.4}$$

On supposera $27k^4 - h^3 \geqq 0$ pour que s' soit une fonction monotone de A′.

(2.4) signifie que le temps propre s' de M est une fonction monotone de la valeur absolue a' de l'accélération ou que le comportement des horloges de S'_0 est modifié par les accélérations, ce qui exclut que S′ puisse être assimilé à un système d'inertie (²).

Cependant une relation du même type qui existe, en raison de la covariance de (1.6), entre l'intervalle spatio-temporel s et l'accélération a par rapport à S, ne peut être interprétée de la même manière :

a. d'une part, parce que les règles et horloges de S ne subissent aucune accélération;

b. d'autre part, parce que la variation des grandeurs cinématiques liées à M ne peut être obtenue par rapport à S'_0 par des mesures de longueur et de durée.

Ce lien remarquable entre le temps propre et l'accélération de M, tout en soulignant la nécessité de la Relativité générale pour l'étude de la dynamique et de la gravitation, justifie notre interprétation de l'équivalence faible (³).

4. Nous allons maintenant faire quelques remarques sur l'inversion et la transformation de Cremona qui sont généralement considérées comme des transformations conformes, bien qu'obtenues sans tenir compte de (2.6), et montrer que seule l'inversion est une transformation conforme particulière.

(i) La solution particulière de (2.6) telle que $\partial_{\lambda\mu} X^\alpha = 0$ est

$$\overset{*}{x}{}^\alpha = (C \Delta x^\alpha - a^\alpha)\, u^{-1}, \tag{4.1}$$

les conditions initiales imposant d'ailleurs $a^\alpha = 0$. Par suite, pour $x_0^\alpha = 0$ l'inversion :

$$\overset{*}{x} = \frac{x^\alpha}{x^\sigma x_\sigma} \tag{4.2}$$

est une transformation conforme particulière *non connexe à l'identité* et correspondant à l'accélération nulle.

Lors d'une inversion, au point $x^i = 0$ ($i = 1, 2, 3$), on voit que :

$$d\overset{*}{x}{}^0 = -\frac{dx^0}{(x^0 x_0)}, \tag{4.3}$$

ce qui est conforme au résultat de Gamba-Luzzato (⁶) suivant lequel l'inversion (ou toute transformation conforme) ne conserve pas les relations de causalité.

Toutefois, contrairement au point de vue plus général exprimé dans (⁶), la transformation conforme (2.2) fournit au point $x^\alpha = x_0^\alpha$:

$$d\overset{*}{x}{}^0 = dx^0 \tag{4.4}$$

et conserve la causalité, ce qui est satisfaisant, les accélérations ne devant pas violer la causalité. D'autre part, ce résultat n'est pas en contradiction avec celui de E. C. Zeeman [7] puisque (2.2) ne définit pas une application de M_4 dans M_4.

(ii) Dans le cas où :

$$C = O, \quad a^\alpha a_\alpha = 0, \quad x_0^\alpha = 0, \tag{4.5}$$

la solution de (2.5) et (2.6) peut être mise moyennant la substitution linéaire ($x^\alpha \to y^\alpha$) sous la forme

$$x = \frac{d^\alpha (y^\sigma y_\sigma)}{2(y^3 - y^0)}, \quad d^\alpha = (1, 0, 0, 1), \tag{4.6}$$

ce qui ne saurait se réduire à la transformation de Cremona :

$$\check{x}^0 = \frac{y^\sigma y_\sigma + 1}{(y^3 - y^0)}, \quad \check{x}^1 = \frac{y^1}{y^3 - y^0}, \quad \check{x}^2 = \frac{y^2}{y^3 - y^0}, \quad \check{x}^3 = \frac{y^\sigma y_\sigma - 1}{2(y^3 - y^0)}. \tag{4.7}$$

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) S. KICHENASSAMY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3001.
(2) S. KICHENASSAMY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3296.
(3) S. KICHENASSAMY, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, 1964, p. 129.
(4) G. DARBOUX, *Leçons sur les systèmes orthogonaux et les coordonnées curvilignes*, Paris, 1910, Livre II, chap. I.
(5) H. BATEMAN, *Proc. Math. Soc. London*, 8, 1910, p. 223 et 464.
(6) A. GAMBA et G. LUZZATO, *Nuov. Cim.*, 33, 1964, p. 1732.
(7) E. C. ZEEMAN, *J. Math. Phys.*, 5, 1964, p. 490.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le groupe conforme comme possibilité de symétrie unifiée en physique des interactions fortes.* Note (*) de MM. **Moshé Flato**, **Daniel Sternheimer** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose d'utiliser l'algèbre de Lie du groupe conforme restreint comme unification de l'algèbre de Lie de Poincaré $\mathfrak{L}$ et d'une algèbre forte, qui serait $\mathfrak{su}(2, 1)$. On discute du problème des représentations en dimension finie et infinie en relation avec le principe de classification des particules et la formule de masse.

1. Depuis son introduction en physique par Cunningham et Bateman [(1), (2)], le groupe conforme a été étudié par maints auteurs [*voir*, par exemple, (3) à (6)]. On a en particulier mis en évidence l'invariance de certaines équations, comme celles de Maxwell ($m = 0$, en espace plat) sous ce groupe. Plusieurs groupes conformes ont d'ailleurs été considérés; nous nous intéresserons ici au groupe conforme restreint, dont l'algèbre de Lie est isomorphe à $\mathfrak{su}(2, 2) \approx \mathfrak{so}(4, 2)$. On peut le considérer comme défini dans l'espace-temps par les transformations (à 10 paramètres) du groupe de Poincaré : $x'_\mu = \Lambda_\mu^\nu x_\nu + b_\mu$ et par la dilatation (1 paramètre λ) et les « accélérations » (4 paramètres a_μ) :

$$x'_\mu = (1 + 2\lambda a^\rho x_\rho + \lambda^2 a^2 x^2)^{-1} (\lambda x_\mu + \lambda^2 a_\mu x^2),$$

où $x^2 = g^{\mu\nu} x_\mu x_\nu$ et de même pour a^2. Ici, la masse au repos ne sera plus constante car, par le principe d'équivalence, elle reçoit une contribution du type énergie potentielle (à cause des accélérations). En appliquant la méthode de Cartan, on trouve la représentation infinitésimale suivante (qui est aussi réalisation de l'algèbre de Lie de $\mathfrak{su}(2, 2)$ en coordonnées et dérivations dans l'espace de Minkowski) :

$$M_{\mu\nu} = g_{\nu\rho} x^\rho \frac{\partial}{\partial x_\mu} - g_{\mu\rho} x_\rho \frac{\partial}{\partial x_\nu} \quad \text{(Lorentz)}, \qquad P_\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \quad \text{(translations)};$$

$$A_\mu = x^2 \frac{\partial}{\partial x_\mu} - 2 g_{\mu\sigma} x^\sigma x^\rho \frac{\partial}{\partial x_\rho} \quad \text{(accélérations)}, \qquad A_0 = x^\rho \frac{\partial}{\partial x_\rho} \quad \text{(dilatation)}.$$

On aura donc les relations de commutation suivantes (sans sommation) :

$$[M_{\mu\nu}, M_{\nu\sigma}] = -g_{\nu\nu} M_{\mu\sigma}; \quad [M_{\mu\nu}, P_\mu] = g_{\mu\mu} P_\nu; \quad [M_{\mu\nu}, A_\mu] = g_{\mu\mu} A_\nu;$$
$$[A_0, P_\mu] = -P_\mu; \quad [A_0, A_\mu] = A_\mu; \quad [A_\mu, P_\nu] = -2 M_{\mu\nu} + 2 g_{\mu\nu} A_0.$$

On peut alors calculer ses invariants fondamentaux (opérateur de Casimir et ses généralisations) par la méthode de Racah. Posons $M_{ij} = \varepsilon_{ijk} a_k$ ($i, j, k = 1, 2, 3$) et $M_{k4} = b_k$, et considérons les « vecteurs » $\vec{J} = (a_1, a_2, a_3)$, $\vec{N} = (b_1, b_2, b_3)$, $\vec{P} = (p_1, p_2, p_3)$, $\vec{A} = (A_1, A_2, A_3)$. Les invariants

s'écrivent alors :

$$I_1 = \vec{J}^2 - \vec{N}^2 - \frac{1}{2}(\vec{P}.\vec{A} + \vec{A}.\vec{P}) + \frac{1}{2}(P_4 A_4 + A_4 P_4) - A_0^2;$$

$$I_2 = 2A_0(\vec{J}.\vec{N}) + (\vec{J}.\vec{P})A_4 - (\vec{J}.\vec{A})P_4 + \vec{N}.(\vec{P}\wedge\vec{A});$$

$$I_3 = \overline{(g^{\mu\nu}P_\mu P_\nu)\ (g^{\mu\nu}A_\mu A_\nu)} + (A_0^2 + \vec{J}^2 - \vec{N}^2)^2 + (2\vec{J}.\vec{N})^2 + \text{(autres termes)},$$

où l'on surmonte d'un trait les expressions à symétriser.

Les coefficients des représentations irréductibles seront [*cf.* Racah ([13])] complètement caractérisés par $r = l(l+2) = 15$ opérateurs (dans l'algèbre enveloppante) commutant entre eux (on aura les mêmes fonctions propres, et l'on pourra caractériser les représentations par les valeurs propres). On a déjà $l = 3$ invariants fondamentaux. Si l'on prend les valeurs, dans les algèbres de Lie du 1er et du 2e groupe de paramètres, d'opérateurs non invariants, on obtiendra des résultats différents : il nous suffit donc de trouver $(r-l)/2 = 6$ opérateurs supplémentaires. On considérera alors la chaîne d'algèbres de type $\mathfrak{a}_n$: $\mathfrak{su}(2) \subset \mathfrak{su}(2, 1) \subset \mathfrak{su}(2, 2)$; on prendra alors les l éléments d'une sous-algèbre de Cartan, et les $(r-3l)/2$ invariants des autres algèbres emboîtées successives, qui, dans le cas de $\mathfrak{a}_l$, commuteront avec la sous-algèbre de Cartan. Alternativement, on peut aussi considérer la chaîne

$$\mathfrak{so}(4, 2) \supset (\mathfrak{so}(4, 1) \text{ et } \mathfrak{so}(3, 2)) \supset \mathfrak{so}(3, 1) \supset \mathfrak{so}(3) \supset \mathfrak{so}(2)$$

(puisqu'ici on a $\mathfrak{a}_3 \approx \mathfrak{d}_3$), et les invariants successifs nous fourniront les $(r-l)/2$ opérateurs voulus.

2. Plusieurs auteurs ont, depuis quelque temps déjà, pensé que la symétrie forte devait être du type « espace-temps » [*cf.* en particulier ([7]), ([8])]. Les travaux faits par la suite sur l'unification des algèbres de Lie ([11]) sont venus corroborer cette hypothèse : si l'on veut un lien non trivial entre les symétries externe (Poincaré) et interne, on est amené à considérer des symétries internes non compactes, et en général de type lorentzien. Dans ce cadre, on voit que $\mathfrak{su}(2, 2) = \mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{su}(2, 1))$, où l'on prend pour base de $\mathfrak{su}(2, 1)$: $1/4\,(2a_k + P_k - A_k)$ $(k = 1, 2, 3)$, $(P_1 - A_1 - 2a_1 + 2(P_4 + A_4))$ et $(P_1 + A_1 + P_4 - A_4)$, $(P_2 + A_2 + 2b_3)$, $(2b_2 - P_3 - A_3)$, $(b_1 - A_0)$, par exemple; l'intersection est dans ce cas l'algèbre nilpotente non commutative d'ordre 3, engendrée par $(P_1 + P_4)$, $(P_2 + a_2 + b_3)$, $(P_3 + a_3 - b_2)$. On peut d'ailleurs aussi considérer $\mathfrak{su}(2, 2)$ comme $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \text{Dér}(\mathfrak{T}'))$ avec intersection sur Lorentz $(M_{\mu\nu})$, avec $\mathfrak{T}' \approx \mathfrak{T}$, engendrée par $(M_{\mu\nu}, A_\mu)$, la dérivation extérieure étant représentée par A_0.

En raison des succès récents obtenus dans les cadres de $\mathfrak{su}(3)$ et de $\mathfrak{sl}(3, \mathbf{C})$, on préférera faire la classification selon les représentations de $\mathfrak{su}(2, 1)$, dont on prendra les nombres quantiques comme étant I, Y, l'unification avec Poincaré $\mathfrak{T}$ fournissant un troisième nombre, qu'on pourra prendre comme étant J. Le lien entre les deux algèbres n'étant pas trivial, on pourra expliquer la classification des particules selon leur

spin J^P. On utilisera ici les représentations de dimensions 8, 10, et aussi la représentation de dimension 9 obtenue à partir de celle de $\mathfrak{sl}(3, \mathbf{C})$, qui est irréductible par des transformations réelles. Une autre possibilité consiste à classifier avec $\mathfrak{su}(2,2)$ et à considérer les 4 « quarks » fondamentaux (p, n, Λ, Ω^-) [la somme des 3e composantes de l'isospin et celle des hypercharges est ici nulle, et ceci permet d'utiliser une représentation particulière en dimension 4, par des matrices de trace nulle].

Dans l'optique ci-dessus, on obtient une formule de masse en corrigeant l'invariant $g^{\mu\nu}P_\mu P_\nu$ de $\mathfrak{T}$ pour avoir un invariant global. Dans notre cas, on pourra considérer la combinaison des invariants $I_3 + \alpha I_2 + \beta I_4$, prendre $g^{\mu\nu}A_\mu A_\nu$ comme un des opérateurs caractérisant les représentations de $\mathfrak{su}(2,2)$, et obtenir la masse par restriction à l'algèbre de Lie $\mathfrak{T}$ de Poincaré.

On pourrait également relâcher quelque peu nos hypothèses et considérer qu'on obtient le spectre de masse Δm^2 comme combinaison des invariants de la sous-algèbre compacte (réductive) maximale, $\mathfrak{su}(2)\times\mathfrak{u}(1)$; on sait, en effet, que la sous-algèbre compacte maximale de $\mathfrak{su}(p, q)$ est $\mathfrak{s}(\mathfrak{u}(p)\times\mathfrak{u}(q)) = \mathfrak{su}(p)\times\mathfrak{u}(1)\times\mathfrak{su}(q)$. Cette dernière, étant compacte, a des représentations « unitaires » en dimension finie, dans lesquelles on aurait un spectre (réel, discret) pour la correction. On obtiendrait ainsi immédiatement une formule de masse forte $\Delta m^2 \equiv m^2 - m_0^2 = \alpha Y + \beta I(I+1)$ en passant aux valeurs propres de Y et I^2 (α et β étant des constantes dépendant de la représentation choisie) et éventuellement [en se restreignant à $\mathfrak{u}(1)\times\mathfrak{u}(1)$] une correction électromagnétique en $\gamma I_3 + \delta Y I_3$ ($+ \eta I_3^2$ peut-être), retombant ainsi sur une formule très bien vérifiée expérimentalement ([9]) et obtenue théoriquement ([11]). On suivrait alors une démarche semblable à celle de la « restriction unitaire » en mathématiques.

3. Il est possible d'expliquer le succès des groupes unitaires en disant qu'ils reflètent une symétrie d'états et non d'un hamiltonien. Si l'on fait l'analogie avec la spectroscopie atomique (non relativiste), l'état de moment orbital L est invariant sous $SU(2(2L+1))$, alors que l'hamiltonien est invariant sous SO (3), qui seul a une signification géométrique. En « spectroscopie » des particules, on mesure aujourd'hui des états d'énergie de plus en plus grande, ce qui explique qu'on retrouve les résultats expérimentaux en se servant (phénoménologiquement) de groupes unitaires de dimension de plus en plus grande; mais il est clair que le groupe dynamique n'est pas nécessairement du même type, et à cause des résultats de l'unification et des phénomènes relativistes, il est hautement probable qu'il existe une symétrie dynamique des interactions fortes du genre espace-temps [*cf.* aussi ([10])].

Il se pose alors le problème de savoir quel sens donner à la formule de masse abstraite obtenue. Si dans la deuxième éventualité Δm^2 a un sens dans les représentations de dimension finie, dans aucun cas on ne peut passer aux valeurs propres de $g^{\mu\nu}P_\mu P_\nu$ (en dimension finie), car P_μ est nilpotent

(en dimension 4, on a même $P_{\mu}^{2} = 0$). Bien que la classification des particules et les relations entre leurs masses soient commodes à exprimer avec les représentations de dimensions finie, on devra étudier les représentations infinies unitaires irréductibles de SU(2, 2) et chercher celles qui donnent un spectre discret; on utilisera alors un *principe de classification* : on *classe* les particules à l'aide des *représentations finies* du groupe fort (comme un état invariant sous les transformations de la représentation), et pour chacun d'elles on donnera formellement un sens à la formule de masse, sous la forme de *relations entre les masses* des diverses particules lui appartenant. Une autre possibilité consiste évidemment à considérer les particules dans une représentation infinie (unitaire) convenable.

On est ainsi amené à étudier les représentations infinies des groupes utilisés. On sait [*cf.* (14)] que toutes les représentations d'un groupe de Lie semi-simple connexe sont de type I, et (d'après G. Mackey) que ceci vaut aussi pour $\mathcal{T}$. Ce fait (selon Jauch) permet de définir un « ensemble complet d'opérateurs commutant entre eux », chose indispensable à une interprétation physique des résultats mathématiques sur les représentations infinies. Dans le cas de $\mathfrak{su}(p, q)$ $(p \geqq q)$ on a (12) $q+1$ séries principales de représentations $d_0, \ldots, d_q$ (ce qui correspond à la possibilité de prendre $0, 1, \ldots, q$ générateurs d'une sous-algèbre de Cartan dans la partie non compacte), d_0 étant caractérisée par $p+q-1$ nombres prenant des valeurs discrètes (et l'on sait qu'il existe un lien étroit entre les valeurs propres des invariants et les nombres qui caractérisent les représentations). On appliquera alors la méthode de Naïmark pour construire ces représentations infinies unitaires, et l'on peut alors espérer avoir un spectre discret pour les invariants, ce qui donnera un sens absolu à la formule donnant le spectre de masse.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) E. Cunningham, *Proc. London Math. Soc.*, 8, 1909, p. 77.
(2) H. Bateman, *Ibid.*, 8, 1910, p. 223.
(3) L. Page, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 254, 466 et 946.
(4) J. A. Schouten et J. Hantjes, *Konikl. Ned. Acad. Wet. Proc.*, 43, 1940, p. 1288.
(5) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 177, 1938, p. 148.
(6) T. Fulton, R. Rohrlich et L. Witten, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 442.
(7) L. de Broglie, D. Bohm et coll., *Phys. Rev.*, 109, 1963, p. 438 et 451.
(8) M. Flato, G. Rideau et J. P. Vigier, *Nucl. Phys.*, 61, 1965, p. 250.
(9) M. Flato et J. Sternheimer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3455.
(10) D. Bohm, M. Flato et coll., *Nuovo Cimento*, 36, 1965, p. 672.
(11) M. Flato et D. Sternheimer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3532; *Nucl. Phys.* (à paraître).
(12) M. L. Graev, *D. A. N.* (U. R. S. S.), 98, 1954, p. 517.
(13) G. Racah, *Group Theory and Spectroscopy*, Princeton, 1951.
(14) Harish-Chandra, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 185; 76, 1954, p. 26.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Incompatibilité de la dynamique hamiltonienne et des théorèmes d'irréversibilité en Mécanique statistique classique.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Définitions et notations. — Soit un système isolé S de la Mécanique statistique classique, défini par ses coordonnées généralisées et son hamiltonien $\mathcal{H}$; X désignera un point quelconque de l'extension en phase Γ. Soit Σ l'hypersurface de Γ définie par $\mathcal{H}(X) = E$, constante donnée. Nous prenons pour mesure sur Σ (notation $d\Omega$ pour la plage $d\Sigma$) la mesure définie par Khinchine ([1]); elle est invariante dans le mouvement.

Nous supposons que nous avons, pour représenter un état macroscopique de S, une règle qui fait correspondre à cet état un ensemble C de points de Σ de mesure positive. Nous appellerons C une constellation; Σ est la réunion de constellations C_i ($i = 1$ à s). Pour un système à N particules (que nous supposerons identiques pour simplifier) un moyen particulier et bien connu pour définir un état macroscopique et la constellation correspondante consiste à diviser l'espace des phases μ de la particule en cubes identiques D_ρ ($\rho = 1, 2, \ldots$) de grandeur finie et à caractériser cet état par une distribution $\{n_\rho\}$, n_ρ étant le nombre des particules attribuées à D_ρ. Bien entendu, en sus de la condition $\sum_\rho n_\rho = N$, la distribution et la position des particules dans μ doivent respecter la condition d'énergie donnée. A $\{n_\rho\}$ correspond dans l'espace Γ un certain nombre de cubes Δ, produits cartésiens de cubes de l'espace μ, et permutant entre eux par les permutations des particules entre elles; la constellation C est la portion de Σ découpée par cet ensemble de cubes [on définit généralement la constellation comme cet ensemble lui-même ([2]), mais ici nous faisons expressément intervenir la condition d'énergie donnée]. Quand nous prendrons en considération plusieurs constellations nous désignerons par $\{n_\rho^i\}$ la distribution de particules relative à la constellation C_i.

Revenant à notre définition générale nous désignerons par $\Omega_i = \int_{C_i} d\Omega$ la mesure de C_i; nous appellerons fonction de constellation toute fonction Φ du point X sur Σ astreinte à garder une valeur constante Φ_i sur chaque constellation C_i (la discontinuité sur les frontières n'ont pas d'importance, l'ensemble de ces frontières étant de mesure nulle).

2. Théorème de compensation. — Un état macroscopique C_i (définition générale) étant donné à l'instant initial, on attribue à la plage $d\Sigma$ de C_i la probabilité $d\Omega/\Omega_i$ pour que le point représentatif de S s'y trouve (équiprobabilité). Soit X un point de C_i; en un temps Δt donné quelconque, le mouvement le fait passer dans une constellation C_j, qui dépend de X, et la fonction de constellation passe pour X de Φ_i à Φ_j. L'espérance mathé-

matique de la variation de Φ pendant Δt à partir de l'état initial C_i est par définition

$$\overline{(\Delta\Phi)_i} = \left(\frac{1}{\Omega_i}\right)\int_{C_i}[\Phi_j(X) - \Phi_i]\,d\Omega.$$

Nous allons montrer que *pour tout mouvement à mesure invariante on a* $\sum_i \Omega_i \overline{(\Delta\Phi)_i} = 0$ $(i = 1$ à $s)$; *en conséquence il est impossible que* $\overline{(\Delta\Phi)_i}$ *ait un signe défini sur* Σ (il est clair que $\overline{(\Delta\Phi)_i}$ a « aussi souvent » le signe + que le signe —).

Soit T la transformation dynamique pendant le temps Δt, et posons $\omega_{ij} = \text{mes}(TC_i \cap C_j)$ (ω_{ij} est positif ou nul suivant que TC_i coupe C_j ou non). On a les deux égalités $\sum_j \omega_{ij} = \Omega_i$ (invariance de la mesure dans le mouvement) et $\sum_k \omega_{ki} = \Omega_i$ (invariance de Σ, C_i étant complètement recouverte par un certain nombre de transformées TC_k). D'autre part, la définition de $\overline{(\Delta\Phi)_i}$ nous donne

$$\overline{(\Delta\Phi)_i} = \left(\frac{1}{\Omega_i}\right)\sum_j (\Phi_j - \Phi_i)\,\omega_{ij}.$$

D'où

$$\sum_i \Omega_i \overline{(\Delta\Phi)_i} = \sum_{ij} \omega_{ij}(\Phi_j - \Phi_i) = \sum_j \Phi_j \sum_i \omega_{ij} - \sum_i \Phi_i \sum_j \omega_{ij}$$
$$= \sum_j \Phi_j \Omega_j - \sum_i \Phi_i \Omega_i = 0.$$

C. Q. F. D.

On voit que, *si un mouvement admet une intégrale première d'énergie et une mesure invariante, il est impossible de trouver une fonction de constellation ayant une variation moyenne de signe défini qui puisse servir à caractériser une irréversibilité.*

Corollaire. — La fonction H de Boltzmann est une fonction de constellation (je me réfère ici à la définition particulière obtenue par le découpage de l'espace μ) puisque, pour un état macroscopique donné C_i, elle a pour valeur $\sum_\rho n_\rho^i \log n_\rho^i$ et que n_ρ^i est constant sur C_i. Le théorème H énonce que $\overline{(dH/dt)_i} \leqq 0$, $\overline{(dH/dt)_i}$ désignant la moyenne de dH/dt prise pour toutes les évolutions possibles à partir *d'un* état C_i donné, quel que soit d'ailleurs cet état. $\overline{(dH/dt)_i}$ est donc un cas particulier des moyennes $\overline{(\Delta\Phi)_i}$, et l'on voit par conséquent que le théorème H et le théorème ci-dessus sont contradictoires (sauf évidemment pour l'équilibre $\overline{(dH/dt)_i} = 0$, $\forall i$).

3. L'incompatibilité des conclusions découle à n'en pas douter de l'incompatibilité des hypothèses sur lesquelles elles s'appuient, et il est par suite indiqué de rechercher en quoi les hypothèses du théorème H sont inconciliables avec un modèle purement hamiltonien. Prenons par exemple la démonstration du théorème H pour un gaz homogène à molécules sphériques sans champ de forces externe. On peut reconnaître qu'il

y est fait appel au postulat suivant : la probabilité pour qu'une molécule donnée I_0 de vitesse donnée quelconque se trouve dans un volume dV de l'espace physique est dV/V, V volume total du gaz. On admet toujours que ce postulat découle de celui de l'équiprobabilité du point représentatif X sur la constellation considérée de Σ.

Il n'en est rien. Si l'hamiltonien $\mathcal{H}$ est de classe C_1, on peut montrer que l'équiprobabilité de X sur C_i de Σ n'entraîne l'équiprobabilité de la position de I_0 dans l'espace physique que si I_0 est sans interaction avec le reste S^* du système S, auquel cas le modèle perd tout sens physique. *Si, au contraire, il y a interaction entre* S^* *et* I_0, *le premier postulat n'entraîne plus, en général, le second.* Dans les exposés classiques cette difficulté est masquée parce qu'on néglige la condition d'énergie constante : on prend pour constellation un ensemble de cubes Δ (voir § 1), et l'on raisonne comme si le point X pouvait se transformer en n'importe quel point d'un autre ensemble de cubes d'énergie « à peu près » égale. Mais ceci est illégitime car, même en admettant une imprécision d'énergie au départ, X doit se déplacer entre deux hypersurfaces Σ et Σ' déterminées par la constellation initiale, et ne faire ensuite qu'écorner les autres. On retombe alors sur la difficulté signalée.

Le paradoxe de Loschmidt est donc techniquement réfutable : comme tous les paradoxes il tire son origine dans la croyance que sont équivalentes des hypothèses qui ne le sont pas en réalité.

4. Théorème $\overline{\mathrm{H}}$ généralisé. — Il introduit, comme on sait, une densité de probabilité semi-fine P_i sur C_i à partir d'une densité fine de probabilité ρ définie sur Σ au moyen de la relation $\Omega_i P_i = \int_{C_i} \rho \, d\Omega$. L'examen du formalisme de sa démonstration fait voir qu'il ne démontre strictement que ceci : *si* à l'instant o on a $\rho = P_i$ sur chaque C_i, et *si* à l'instant t on a $\rho \neq P_i$ sur quelque C_i, alors $\overline{\mathrm{H}}(o) > \overline{\mathrm{H}}(t)$. Mais on ne peut démontrer que, pour $t > t'$, on a $\mathrm{H}(t) > \mathrm{H}(t')$ puisqu'en t la première hypothèse n'est plus vérifiée. On peut d'ailleurs démontrer que, pour un hamiltonien $\mathcal{H}$ et surface Σ donnés, *on peut trouver une infinité de distributions* ρ (*donc aussi* P_i) *sur* Σ *telles que* $d\overline{\mathrm{H}}/dt$ *soit positif et même ait telle valeur qu'on veut.*

Mais, fut-il vrai, le théorème $\overline{\mathrm{H}}$ généralisé tombe sous le coup d'une critique très grave, qui remet totalement en question sa signification physique. Le premier théorème de Birkhoff permet à lui seul de définir une probabilité de présence sur Σ : si σ est une plage de Σ, δ sa fonction caractéristique d'ensemble, et X_0 un point donné de Σ à l'instant zéro,

$$\delta(X_0) = \lim_{\theta \to \infty} \left(\frac{1}{\theta}\right) \int_0^\theta \delta(T_\theta X_0) \, d\theta$$

(T_θ, transformation dynamique de o à θ) existe; c'est le temps relatif moyen passé par $T_\theta X_0$ dans σ, et il permet de définir avec un sens physique

parfaitement clair ce que nous appellerons la « probabilité d'observation » de $T_\theta X_0$ dans σ. Généralisons à un état initial C_0, doté de l'équiprobabilité; la probabilité d'observation du système sur σ est $(1/\Omega_0)\int_{C_0}\hat{\delta}(X_0)\,d\Omega$, et l'on montre facilement que cette valeur est égale à $\lim_{\theta\to\infty}(1/\theta)\int_0^\theta m(\theta)\,d\theta$, $m(\theta)$ étant la masse provenant de C_0 qui se trouve à l'instant θ dans σ. La moyenne temporelle $\hat{m}(\theta)$ de $m(\theta)$ existe donc et nous définit une probabilité d'observation *sans qu'il soit nullement besoin que* $m(\theta)$ *soit constant*, jusques et y compris dans le cas où il y a ergodisme, c'est-à-dire où $\hat{m}(\theta)$ est proportionnel à la mesure de σ. Or le théorème $\overline{\mathrm{H}}$ exigerait, au moins pour l'ergodisme, que $m(\theta)$ soit constant [$m_i(\theta)$ sur C_i n'est autre que $\Omega_i P_i$]. *On se trouve donc en face de deux définitions de la probabilité de présence irréductibles l'une à l'autre.*

La raison de cette dualité est évidente. La probabilité d'observation puise sa source dans *les lois* du mouvement, la probabilité semi-fine P_i dans *notre* ignorance des conditions initiales exactes du système. Le théorème $\overline{\mathrm{H}}$ se rattache donc plutôt à la théorie de l'information [$\mathrm{H}=\sum_i \Omega_i P_i \log P_i$ est une quantité analogue à la neg-entropie d'information, qui serait $-\sum_i \Omega_i P_i \log(\Omega_i P_i)$], et n'a pas de véritable signification physique. Il est d'ailleurs heureux qu'il en soit ainsi : il est difficile d'admettre que l'irréversibilité, fait physique, tienne au défaut d'information de l'observateur.

5. Il me semble résulter de ce qui précède que la distinction entre état macroscopique (constellation) et état microscopique est impuissante à concilier l'irréversibilité des phénomènes naturels et la réversibilité de la Mécanique hamiltonienne, et que l'opinion reçue suivant laquelle cette distinction esquive la contradiction n'a pas de fondement : *on ne peut en définitive tirer une irréversibilité de la réversibilité.* Comme la première s'impose physiquement, et que le contenu physique du théorème $\overline{\mathrm{H}}$ est trop clair pour l'abandonner, il est préférable de renoncer à la Mécanique hamiltonienne et de rechercher une dynamique qui, *tout en étant déterministe, renferme pour l'observateur un élément d'imprévision* qui explique la probabilité, *y compris pour un système unique.* L'irréversibilité prendrait alors son origine dans le processus élémentaire, et non dans notre vision macroscopique.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) A. I. Khinchine, *Mathematical foundations of statistical Mechanics*, Dover, New York, 1949.

(2) R. Jancel, *Les fondements de la Mécanique statistique classique et quantique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(*Institut du Radium, boul. Clemenceau, Orsay*
et *École des Mines*, 60, *boul. Saint-Michel, Paris*).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effets non linéaires dans un plasma lorentzien anisotrope : calcul de la conductivité électronique en présence de deux champs électriques superposés.* Note (*) de MM. **Diptendu Basu**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule la conductivité électronique d'un plasma lorentzien anisotrope soumis à l'action de deux champs électriques superposés. On montre ainsi l'existence de divers effets non linéaires dont l'importance est étroitement liée à la nature de l'interaction électron-molécule.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], désignées dans ce qui suit par I et II, nous avons établi des équations générales permettant de calculer la fonction de distribution électronique $f_e(\vec{v}, \vec{r}, t)$ d'un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope, soumis à l'action de plusieurs champs électriques modulés ou non. Nous nous proposons ici d'utiliser ces résultats pour calculer la conductivité électronique d'un tel plasma en présence d'un champ électrique h. f. modulé, de la forme $\vec{E}_{01}(1 + \mu_0 \cos \Omega t) \cos \omega_1 t$, superposé à un autre champ h. f. $\vec{E}_{02} \cos \omega_2 t$, et de discuter les divers effets non linéaires qui prennent naissance dans ce milieu.

1. D'après la formule (14) de II, nous devons calculer les composantes de Fourier $f_{nkp}^{(0)}$ de la partie isotrope $f^{(0)}(v, t)$ de la fonction de distribution électronique; ceci nous conduit à résoudre par approximations successives les systèmes (7) et (8) de II. Dans une première étape du calcul, on admet que tous les $f_{nkp}^{(0)}$, avec n, k ou $p \neq 0$, sont négligeables devant $f_{000}^{(0)}$; en nous plaçant dans le cas homogène $(\vec{\nabla}_r f_e = 0)$, on obtient alors (avec des notations utilisées antérieurement dans I et II) :

$$f_{000}^{(0)} = C \exp\left\{-\int_0^v \frac{mv\,dv}{kT\left[1 + \gamma_1\left(1 + \frac{\mu_0^2}{2}\right)u_1 + \gamma_2 u_2\right]}\right\}, \tag{1}$$

où l'on a posé

$$u_1(v) = \frac{\sin^2\varphi_1}{A_1'(v)} + \frac{\cos^2\varphi_1}{1 + \frac{\nu_1^2}{\omega_1^2}}, \qquad \varphi_1 = \left(\widehat{\vec{E}_{01}, \vec{B}}\right), \qquad A_1(v) = \lambda\omega_1^2 A_1'(v) \tag{2}$$

(avec des définitions analogues pour u_2, A_2', φ_2) et où les coefficients

$$\gamma_1 = \frac{Me^2 E_{01}^2}{6kTm^2\omega_1^2}, \qquad \gamma_2 = \frac{Me^2 E_{02}^2}{6kTm^2\omega_2^2}, \tag{3}$$

jouent le rôle d'une « mesure de la non-linéarité » et représentent les rapports de l'énergie empruntée par les électrons aux champs $\vec{E}_{01}$ et $\vec{E}_{02}$ à l'énergie qu'ils posséderaient en l'absence de tout champ.

Il faut remarquer que si les coefficients γ_1 et γ_2 sont petits, la fonction $f^{(0)}_{000}$ peut être développée suivant les puissances successives de γ_1 et γ_2, le terme de degré zéro en γ_1 et γ_2 étant maxwellien et ne donnant lieu à aucun effet non linéaire.

2. D'autres termes non linéaires apparaissent dans la deuxième étape du calcul qui consiste à évaluer les $f^{(0)}_{nkp}$ en fonction de $f^{(0)}_{000}$. Comme on se place toujours dans le cas où Ω est très petit devant les fréquences h. f. ω_1 et ω_2, on peut montrer facilement que les termes $f^{(0)}_{nkp}$, avec n ou $p \neq 0$, sont négligeables devant les termes $f^{(0)}_{0k0}$. On recherche donc pour la partie isotrope $f^{(0)}(v, t)$ de la fonction de distribution un développement de la forme

$$f^{(0)}(v, t) = f^{(0)}_{000} + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} f^{(0)}_{0k0}\, e^{ik\Omega t}, \tag{4}$$

les $f^{(0)}_{0k0}$ étant déterminés dans le cas homogène par le système d'équations différentielles :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f^{(0)}_{0k0}}{dv^2} + \left(\frac{mv}{kT} + \frac{2}{v} + \frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dv}\right)\frac{df^{(0)}_{0k0}}{dv} + \frac{m}{kT}\left(3 + \frac{v}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dv} - i\frac{2k\Omega}{\delta\nu_1}\right) f^{(0)}_{0k0} \\ = -\gamma_1\mu_0\frac{1}{\nu_1}\left\{\frac{1}{v^2}\frac{d}{dv}\left[v^2\nu_1 u_1 \frac{df^{(0)}_{0,k-1,0}}{dv}\right] + \frac{\mu_0}{4}\frac{1}{v^2}\frac{d}{dv}\left[v^2\nu_1 u_1\frac{df^{(0)}_{0,k-2,0}}{dv}\right]\right\}. \end{aligned} \tag{5}$$

Connaissant $f^{(0)}_{000}$, la résolution du système (5) permet d'obtenir de proche en proche tous les $f^{(0)}_{0k0}$ correspondant aux harmoniques successives de la fréquence de modulation Ω. Il est important de remarquer que le terme inhomogène de cette équation contient les facteurs $\gamma_1\mu_0$ et $\gamma_1\mu_0^2$, de sorte que le terme non linéaire de plus bas degré de $f^{(0)}_{010}$ est en $\gamma_1\mu_0$ et que celui de $f^{(0)}_{020}$ est en $\gamma_1\mu_0^2$; les $f^{(0)}_{0k0}$ avec $k > 2$ font ainsi intervenir des puissances supérieures de $\gamma_1\mu_0$.

La solution générale de (5) s'obtient aisément dans les cas simples où $\nu_1 =$ Cte (loi d'interaction en $1/r^5$) et où $\nu_1 = v/\lambda$, $\lambda =$ Cte (modèle « boule de billard »). Dans le cas limite $\Omega \ll \delta\bar{\nu}_1$ ($\delta = 2m/M$) et avec une loi d'interaction électron-molécule quelconque, on retrouve la solution quasi stationnaire proposée par divers auteurs [(3), (4), (5)]; dans le cas limite $\Omega \gg \delta\bar{\nu}_1$, on peut résoudre (5) par une méthode d'itération. On obtient par exemple :

a. Cas $\nu_1 =$ Cte :

$$f^{(0)}_{010} = \gamma_1\mu_0 u_1 \frac{T}{T'} f^{(0)}_{000}\left(\frac{mv^2}{2kT'} - \frac{3}{2}\right), \quad \text{pour} \quad \Omega \ll \delta\nu_1, \tag{6$_1$}$$

$$f^{(0)}_{010} = -i\frac{\delta\nu_1}{\Omega}\gamma_1\mu_0 u_1 \frac{T}{T'} f^{(0)}_{000}\left(\frac{mv^2}{2kT'} - \frac{3}{2}\right), \quad \text{pour} \quad \Omega \gg \delta\nu_1, \tag{6$_2$}$$

$f^{(0)}_{000}$ étant maxwellienne à la température

$$T' = T\left[1 + \gamma_1\left(1 + \frac{\mu_0^2}{2}\right)u_1 + \gamma_2 u_2\right].$$

b. Cas $\lambda = \text{Cte}$: $f^{(0)}_{000}$ n'est maxwellienne à une température T'' que si les conditions $\lambda^2\omega_1^2 \gg v^2$, $[(1 - z_1)^2/(1 + z_1)^2]\,(\omega_1^2/\nu_1^2) \gg 1$ (et des conditions analogues avec l'indice 2) sont remplies; on a, dans ce cas,

$$T'' = T\left[1 + \gamma_1\left(1 + \frac{\mu_0^2}{2}\right)u'_1 + \gamma_2 u'_2\right], \qquad \text{avec} \quad u'_1 = \frac{1 + z_1}{(1 - z_1)^2}\sin^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_1.$$

On obtient alors :

$$(7_1) \qquad f^{(0)}_{010} = \gamma_1\mu_0 u'_1 \frac{T}{T''} f^{(0)}_{000}\left(\frac{mv^2}{2kT''} - \frac{3}{2}\right), \qquad \text{pour} \quad \Omega \ll \delta\bar{\nu}_1,$$

$$(7_2) \qquad f^{(0)}_{010} = -i\frac{\delta\nu_1(v)}{\Omega}\gamma_1\mu_0 u'_1 \frac{T}{T''} f^{(0)}_{000}\left(\frac{mv^2}{2kT''} - 2\right), \qquad \text{pour} \quad \Omega \gg \delta\bar{\nu}_1.$$

3. Ces résultats nous permettent le calcul du courant électronique $\vec{J}$ d'après la formule (14) de II. Nous nous bornerons ici aux termes du premier degré en γ_1, γ_2 et μ_0, ce qui revient à négliger les harmoniques de Ω d'ordre 2 et plus. En introduisant les définitions suivantes :

$$(8) \qquad \begin{cases} \overleftrightarrow{\sigma}^1 = -\dfrac{4\pi e^2}{3m}\displaystyle\int_0^\infty v^3 \overleftrightarrow{T}_{100}\frac{df^{(0)}_{000}}{dv}\,dv = \overleftrightarrow{\sigma}^{1'} + \gamma_1\overleftrightarrow{\sigma}^{1''} + \gamma_2\overleftrightarrow{\sigma}^{1'''}, \\ \overleftrightarrow{\sigma}^1_1 = -\dfrac{4\pi e^2}{3m}\displaystyle\int_0^\infty v^3 \overleftrightarrow{T}_{100}\frac{df^{(0)}_{010}}{dv}\,dv = \gamma_1\mu_0\overleftrightarrow{\sigma}^{1'}_1, \\ \overleftrightarrow{\sigma}^2 = -\dfrac{4\pi e^2}{3m}\displaystyle\int_0^\infty v^3 \overleftrightarrow{T}_{001}\frac{df^{(0)}_{000}}{dv}\,dv = \overleftrightarrow{\sigma}^{2'} + \gamma_1\overleftrightarrow{\sigma}^{2''} + \gamma_2\overleftrightarrow{\sigma}^{2'''}, \\ \overleftrightarrow{\sigma}^2_1 = -\dfrac{4\pi e^2}{3m}\displaystyle\int_0^\infty v^3 \overleftrightarrow{T}_{001}\frac{df^{(0)}_{010}}{dv}\,dv = \gamma_1\mu_0\overleftrightarrow{\sigma}^{2'}_1, \end{cases}$$

ainsi que les définitions correspondantes pour $\overleftrightarrow{\sigma}^1_{-1}$ et $\overleftrightarrow{\sigma}^2_{-1}$, on obtient le courant $\vec{J}$ sous la forme :

$$(9) \qquad \begin{aligned} \vec{J} = {} & [\overleftrightarrow{\sigma}^1(1 + \mu_0\cos\Omega t) + \gamma_1\mu_0(\overleftrightarrow{\sigma}^{1'}_1 e^{i\Omega t} + \overleftrightarrow{\sigma}^{1'}_{-1} e^{-i\Omega t})]\,.\vec{E}_{01}\,e^{i\omega_1 t} \\ & + [\overleftrightarrow{\sigma}^2 + \gamma_1\mu_0(\overleftrightarrow{\sigma}^{2'}_1 e^{i\Omega t} + \overleftrightarrow{\sigma}^{2'}_{-1} e^{-i\Omega t})]\,.\vec{E}_{02}\,e^{i\omega_2 t}. \end{aligned}$$

Dans le cas $\nu_1 = \text{Cte}$ et $\Omega \ll \delta\nu_1$, il vient d'après (6_1) :

$$(10) \qquad \vec{J} = \frac{ne^2}{m}\overleftrightarrow{T}_{100}.\vec{E}_{01}(1 + \mu_0\cos\Omega t)\,e^{i\omega_1 t} + \frac{ne^2}{m}\overleftrightarrow{T}_{001}.\vec{E}_{02}\,e^{i\omega_2 t};$$

dans le cas $\lambda = \text{Cte}$ et $\Omega \ll \delta\bar{\nu}_1$, on a d'après (7_1) avec $\omega_B \equiv 0$:

$$(11) \qquad \begin{aligned} \vec{J} = {} & \{\sigma^{1'} + (\gamma_1 + \gamma_2)\,\sigma^{1'}_1 + \mu_0[\sigma^{1'} + (3\gamma_1 + \gamma_2)\,\sigma^{1'}_1]\cos\Omega t\}\,\vec{E}_{01}\,e^{i\omega_1 t} \\ & + [\sigma^{2'} + (\gamma_1 + \gamma_2)\,\sigma^{2'}_1 + 2\mu_0\gamma_1\sigma^{2'}_1\cos\Omega t]\,\vec{E}_{02}\,e^{i\omega_2 t}, \end{aligned}$$

avec :

$$(12) \qquad \sigma^{1'} = \frac{ne^2}{m\omega_1^2}\left[\bar{\nu}_1 - i\omega_1\left(1 - 1{,}1\frac{\bar{\nu}_1^2}{\omega_1^2}\right)\right], \qquad \sigma^{1'}_1 = \frac{ne^2\bar{\nu}_1}{2m\omega_1^2}\left(1 + i\,2{,}21\frac{\bar{\nu}_1}{\omega_1}\right),$$

et des définitions identiques pour σ^2 et $\sigma^{2'}_1$, obtenues en changeant ω_1 en ω_2.

L'étude des formules générales (8) et (9) permet de faire les remarques suivantes :

a. Les termes non linéaires (en γ_1 et γ_2) interviennent, d'une part par les conductivités $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}^1$ et $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}^2$, d'autre part par les termes $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_1^1$ et $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_1^2$. La non-linéarité de $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}^1$ et de $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}^2$ provient de la fonction $f_{000}^{(0)}$ et elle existe indépendamment de la modulation ou de l'interaction entre les deux champs.

b. Les termes $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_1^1$ donnent lieu à une modification de la profondeur de modulation du courant associé au champ 1, alors que les termes $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_1^2$ ont pour effet de moduler le champ 2 à la fréquence Ω.

c. Les parties réelle et imaginaire dépendant différemment du temps, les phases des deux courants se trouvent également modulées à la fréquence Ω.

d. D'après la formule (10), on voit que la loi d'interaction en $1/r^5$ joue un rôle particulier puisqu'il n'existe dans ce cas aucun effet non linéaire pour $\Omega \ll \delta\nu_1$; on peut d'ailleurs montrer que ce résultat s'étend aux autres valeurs de Ω. Les effets non linéaires sont donc étroitement liés à la nature de l'interaction électron-molécule.

Dans une prochaine publication, nous appliquerons ces résultats à l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques et au calcul des divers effets non linéaires qui prennent naissance dans un plasma lorentzien.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 84.
(2) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 837.
(3) V. M. Fain, *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 1, 1955, p. 205.
(4) S. A. Zhevakin et V. M. Fain, *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 3, 1956, p. 417.
(5) A. V. Gurevich, *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 3, 1957, p. 895.

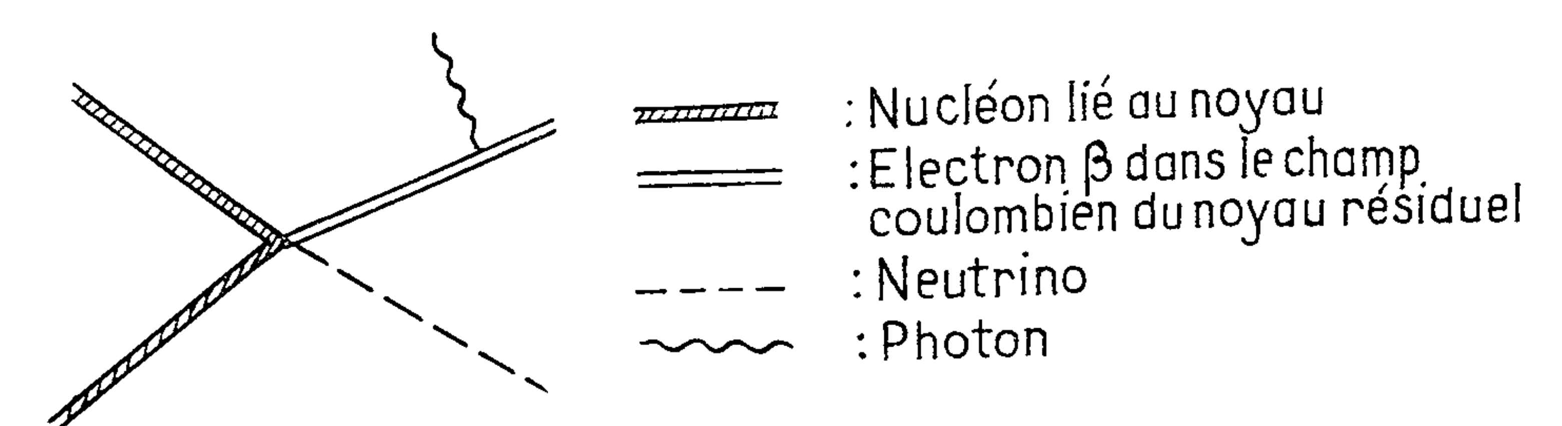
(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Rayonnement de freinage interne associé aux transitions β interdites.* Note (*) de M. **Pham Xuan Yem**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude de l'effet du potentiel coulombien sur le rayonnement de freinage interne associé aux transitions β interdites. Applications aux émetteurs β : ^{89}Sr, ^{90}Y, ^{91}Y et ^{210}Bi.

Avec la précision atteinte dans les expériences récentes ([1]) sur le rayonnement qui accompagne la radioactivité β, aucune théorie existante ne fournit une interprétation correcte des résultats expérimentaux. Les désaccords atteignent souvent 100 %, surtout pour les photons d'énergie voisine de celle de la désintégration β. Sans doute un certain nombre d'auteurs ([2]) ont-ils traité du rayonnement de freinage interne associé aux désintégrations β *permises* en tenant compte de l'influence du potentiel coulombien du noyau résiduel sur l'électron β. Les corrections ainsi apportées semblent, sinon aplanir, du moins atténuer considérablement les désaccords. Mais rien n'a été fait du côté des transitions *interdites*. Cela est d'autant plus surprenant que la plupart des émetteurs β auxquels les expérimentateurs se sont intéressés sont classés parmi les noyaux à transitions β interdites. Il y a là une lacune que notre travail essaie de combler.

Notre point de départ est la théorie V-λA pour la radioactivité β. Nous essayons de traiter de façon *systématique* et *complète* l'effet du champ coulombien sur le rayonnement de freinage interne associé aux désintégrations β *interdites*, effet contenu dans le diagramme ci-dessous :



Pour obtenir l'amplitude de transition à partir du formalisme covariant de Feynman-Dyson, il est indiqué d'utiliser la représentation d'interaction liée de Furry, puisqu'il s'agit d'électrons non plus libres, mais soumis au potentiel coulombien du noyau. A la place du propagateur de l'électron libre, nous avons à introduire une fonction de Green qui représente en fait la sommation sur les états intermédiaires comprenant à la fois le spectre discret et le spectre continu. Nous exploitons ainsi une méthode de Glauber et Martin ([3]) pour calculer les fonctions de Green de l'équation

d'ondes de l'électron et nous restreignons aux états impliqués par les règles de sélection de la transition β interdite du premier ordre.

De plus, la fonction d'onde de l'électron dans l'état final est exprimée à l'aide des opérateurs de Dirac agissant sur un spineur de particule libre et de fonctions radiales « coulombiennes » (⁴). Nous pouvons ainsi évaluer la probabilité de transition par la méthode classique des traces. Ce programme a soulevé quelques complications mathématiques provenant :

1° des calculs des fonctions de Green;

2° de l'évaluation d'intégrales de produits d'harmoniques sphériques, conduisant à des produits des coefficients $(3j)$ et $(6j)$;

3° de l'évaluation des intégrales radiales dont l'intégrant est un produit d'une fonction de Bessel j_l, d'une fonction de Whittaker $W_{a,b}$ et d'une fonction hypergéométrique confluente ${}_1F_1$. Nous nous inspirons d'un travail de Vinh Mau (²) pour réduire ces intégrales aux séries $H_{3,2}$ de Horn (séries hypergéométriques à trois variables) qui se révèlent très maniables dans les applications numériques;

4° du calcul des éléments de matrices nucléaires, notamment ceux des opérateurs tensoriels irréductibles de rang 2 et 1;

5° du calcul des traces, surtout pour les termes croisés.

Nous appliquons ces calculs aux émetteurs β : ^{89}Sr, ^{90}Y, ^{91}Y (cas à forme unique $|\Delta J| = 2$, oui) et ^{210}Bi (cas à forme non unique $1^- \rightarrow 0^+$). Les résultats numériques effectués sur Univac 1107 seront publiés prochainement.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(¹) Persson : 1. *Nuclear Physics*, 55, 1964, p. 49. On y trouve une bibliographie abondante des expériences récentes; 2. « Preprint », à paraître dans *Nuclear Physics*.

(²) 1. Gold-Spruch, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1060; 2. Vinh Mau, *Ann. Physique*, 1961, p. 1493; 3. Felsner, *Z. Physik*, 174, 1963, p. 43; 4. Janouch-Havranek, « Preprint ».

(³) Glauber-Martin, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1307.

(⁴) Deloff, *Nuclear Physics*, 13, 1959, p. 136.

(*Laboratoire de Physique Théorique, Institut du Radium, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de l'ionisation spontanée de l'air sur la conductibilité électrique des liquides isolants.* Note (*) de MM. **Robert Guizonnier**, **Jean-Claude Caraire** et **Jean Laborde**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Une électrode plongeant dans un liquide isolant et soumise à un potentiel qui n'excède pas 7 à 8 V, perd progressivement sa charge; on détermine le courant initial i_0 qui en résulte. La mesure est effectuée toutes les 10 mn; de façon concomitante, l'ionisation spontanée de l'air est mesurée. Parallélisme très satisfaisant entre les variations, en fonction du temps, de i_0 et de l'ionisation spontanée de l'air.

Il a été montré [1] qu'un liquide isolant possède une conductibilité électrique due essentiellement, tant que la tension appliquée n'excède pas quelques dizaines de kilovolts, à l'humidité qu'il contient. Cependant nous avons pu réaliser des expériences mettant en évidence l'influence, bien que beaucoup plus faible, du rayonnement naturel sur cette conductibilité.

Méthodes de mesure. — Une électrode en platine (2 × 3 cm) reliée à un électromètre à fil, plonge dans le liquide étudié. A l'instant 0, le plus rapidement possible, on porte l'ensemble électrode et électromètre, de capacité C, à un potentiel V qui ne doit pas excéder 7 à 8 V. Cet ensemble, du fait que l'électrode attire des charges, disséminées dans le liquide, de signe contraire au sien, perd progressivement sa charge q, on observe en fonction du temps cette décroissance; la tangente à la courbe $q = f(t)$, à l'instant 0, donne la valeur initiale i_0 du courant de décharge de l'ensemble électrode et électromètre [2]. L'expérience est ainsi répétée toutes les 10 mn.

Ces mesures sont conduites, de façon concomitante, avec des mesures d'ionisation de l'air sous l'influence du rayonnement naturel, ou ionisation spontanée. A cet effet, un tube cylindrique de cuivre (diamètre 4 cm, longueur 60 cm) est porté à un potentiel constant (V = 300 V dans nos expériences). Une tige métallique, dans l'axe du tube (diamètre 1 cm), reliée à un électromètre à fil est, à l'instant 0, mise au sol, puis libérée. On observe, en fonction du temps, la charge progressive q' de la tige, qui reçoit les ions du signe de V. La progression de la charge est très lente, aussi on mesure la charge $\Delta q'$, qui en un temps suffisamment long, $\Delta t = 4$ mn dans nos expériences, s'est portée sur la tige intérieure, d'où un courant moyen $\Delta q'/\Delta t$ qui caractérise l'ionisation spontanée pendant l'intervalle de temps considéré. L'expérience est également conduite toutes les 10 mn.

Résultats. — L'étude a été réalisée sur des échantillons de benzène, d'hexane, de sulfure de carbone, de tétrachlorure de carbone, d'huile pour transformateur, d'huile de paraffine et de quatre plastifiants, pendant environ 200 h. Entre les variations du courant de déperdition dans le cas d'un liquide isolant, et celles du courant résultant de l'ionisation spontanée

de l'air, un parallélisme s'est toujours manifesté de façon satisfaisante. Les figures ci-dessous donnent un exemple des courbes obtenues.

Si l'on construit, dans le cas du courant de déperdition d'un liquide isolant, la courbe ayant les valeurs du courant en ordonnées, et le potentiel appliqué V en abscisse, on constate qu'il existe, à partir de 5 à 6 V,

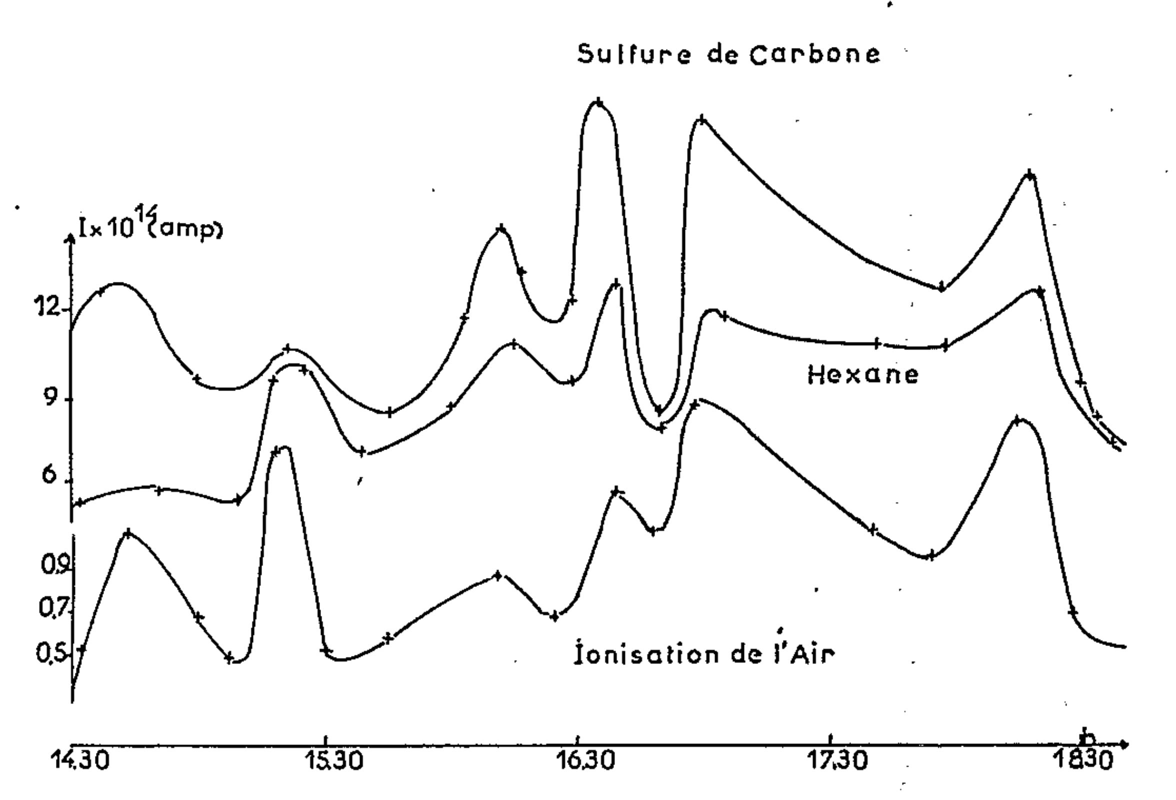


Fig. 1. — Parallélisme entre les fluctuations du courant de déperdition dans le sulfure de carbone, l'hexane, et celles de l'ionisation de l'air. *En ordonnées*, respectivement, le courant de déperdition dans les liquides et le courant obtenu dans nos expériences concernant l'ionisation spontanée de l'air. *En abscisse*, l'heure des expériences.

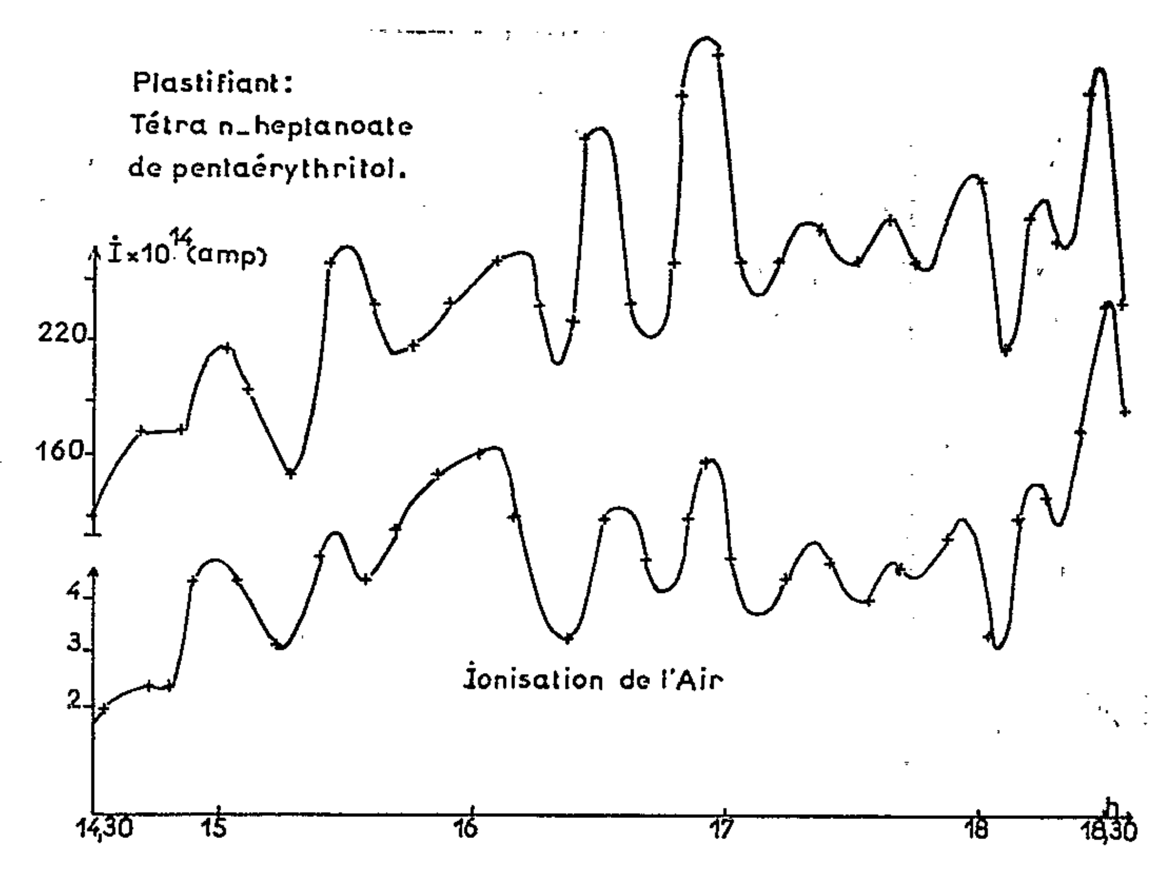


Fig. 2. — Cas d'un échantillon de plastifiant.

jusqu'à une dizaine de volts, un palier rappelant le palier de saturation des courbes analogues concernant les gaz ionisés. Quand V croît au-delà d'une dizaine de volts, le courant croît alors très rapidement, ce qui indique la participation, à la conductibilité, de nouvelles particules; corrélativement le parallélisme avec l'ionisation spontanée de l'air disparaît.

Interprétation. — On peut penser que les particules électrisées, produites par le rayonnement naturel, sont beaucoup plus mobiles que celles qui sont dues à la présence de l'eau dans les liquides isolants. Quand le potentiel V, appliqué à l'électrode de déperdition est faible, seules les premières sont attirées efficacement, et l'on observe alors le parallélisme avec l'ionisation spontanée. Quand le potentiel V dépasse une dizaine de volts, alors les particules plus lourdes dues à la présence de l'eau dans le liquide commencent à être attirées en grand nombre, masquant le faible courant dû au rayonnement naturel, et ainsi disparaît le parallélisme entre le courant de déperdition d'un liquide isolant et l'ionisation spontanée de l'air.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) En particulier, R. Guizonnier, *J. Electrochem. Soc.*, 198, 6 juin 1961.

(2) Méthode de déperdition analogue à celle qui a permis d'effectuer les premières mesures de l'ionisation de l'air (C. T. R. Wilson, *Dictionary of applied Physics*, III, 1923).

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N. et d'Électrotechnique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

MAGNÉTISME. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux de* ^{59}Co *dans les parois et les domaines aux très basses températures.* Note (*) de MM. **You-Hing Tchao** et **Le Dang Khoi**, présentée par M. Louis de Broglie.

INTRODUCTION. — On sait que l'intensité du signal de R. M. N. dans les substances ferromagnétiques est proportionnel à η^2, η étant le coefficient d'amplification du champ r. f. Pour le cobalt de structure cubique à face centrée, sous forme de grains sphériques, le rapport du coefficient d'amplification dans les parois à celui dans les domaines d'un grain multidomaine est de l'ordre de $\eta_P/\eta_D \simeq 50$ à la température ambiante.

Aux basses températures, l'étude de l'effet de la polarisation nucléaire sur la fréquence de résonance nucléaire du ^{59}Co [1] nous a montré que η_P diminue fortement avec la température $[(\eta_P)_{300°} \simeq 1500, (\eta_P)_{4°,2} \simeq 350]$.

Ceci est dû principalement à l'augmentation des pertes par courant de Foucault [2] (proportionnel à la conductivité σ). D'autre part, le coefficient η_D relatif aux domaines pour un grain multidomaine est $\eta_D = H_n/(H_D + NM)$, comme le champ d'anisotropie H_A du cobalt cubique dépend peu de la température [3] $[(H_A)_{300°} \simeq 500$ Oe, $(H_A)_{4°,2} \simeq 850$ Oe$]$, nous prévoyons qu'aux très basses températures, pour un champ r. f. appliqué h_1, le rapport de l'intensité du signal de résonance dans les parois S_P à celle dans les domaines S_D se trouve réduit, autrement dit, on pourrait observer la résonance nucléaire dans les domaines avec une puissance r. f. relativement moins élevée.

Suhl [4] et Winter [5] ont montré que les fluctuations thermiques de l'aimantation électronique sont plus importantes dans les parois de Bloch que dans les domaines; ceci a pour effet de diminuer la fréquence de résonance des noyaux dans les parois. Ils ont démontré que l'écart des fréquences de résonance $\omega_D - \omega_P$ entre les noyaux situés dans les domaines et ceux dans les parois est inversement proportionnel à l'épaisseur de la paroi δ. Dans le cas du cobalt cubique δ n'est pas petite ($\delta \simeq 300$ Å) et la contribution du champ dipolaire étant nulle, on peut s'attendre à ce que l'écart de fréquences $\omega_D - \omega_P$ soit petit.

APPAREILLAGE. — Le montage utilisé est le même que celui décrit dans l'expérience précédente [1]. Cependant une augmentation de l'ordre de 50 % en puissance r. f. au niveau de la bobine excitatrice a été obtenue. Un étage dérivateur B. F. placé dans la chaîne de l'amplificateur permet de mieux indiquer les points d'inflexion de la structure de la raie. D'autre part, nous avons placé l'échantillon dans l'entrefer d'un électroaimant et observé l'évolution de l'intensité des signaux en fonction du champ appliqué.

EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS OBTENUS. — L'échantillon était constitué de poudre de cobalt « Ugine CoC » triée de diamètre (*a*) $1,2 < d < 2,2\,\mu$, (*b*) $8 < d < 12\,\mu$.

LE COEFFICIENT D'AMPLIFICATION DANS LES PAROIS η_p. — A la température de l'hélium liquide, nous avons observé comme précédemment [1] l'augmentation de la fréquence de la R. M. N. des noyaux situés dans les parois lorsqu'on augmente la puissance r. f. du spectrographe. La figure 1 donne la loi de cette croissance pour les poudres (*a*) $1,2 < d < 2,2\,\mu$ et (*b*) $8 < d < 12\,\mu$.

Le fait que les déplacements de fréquence $\delta\nu_n$ atteignent un palier pour les champs forts indique que la saturation de l'aimantation nucléaire m_z est complète et que nous avons obtenu le déplacement maximal prévu par la théorie [2]

$$\nu = \nu_n\left(1 - \frac{1}{2}\eta_{\max}\frac{m_0}{M_0}\right).$$

Fig. 1.

D'autre part, les résultats obtenus pour ces deux poudres s'interprètent bien par une loi de saturation de la forme

$$\nu - \nu_n = \frac{\delta\nu_n}{1 + \left(\frac{H_1}{2h_1}\right)^2},$$

où $\nu - \nu_n$ est le déplacement de fréquence mesuré et $\delta\nu_n$ la valeur maximale de ce déplacement. H_1 étant le champ r. f. de saturation, et h_1 le champ r. f. appliqué. Sur la figure 1, on voit que le déplacement de la fréquence maximale pour la poudre (*a*) est de $\delta\nu_a \simeq 220$ kHz pour un champ r. f. $H_{1a} \simeq 17$ mOe, tandis que pour la poudre (*b*) nous avons $\delta\nu_b \simeq 170$ kHz avec $H_{1b} \simeq 30$ mOe. Ces écarts en champ r. f. et en fréquence sont effectivement compatibles avec les relations suivantes :

$$\frac{\delta\nu_a}{\delta\nu_b} = \frac{\eta_a}{\eta_b} \quad \text{et} \quad \frac{\eta_a}{\eta_b} = \frac{H_{1b}}{H_{1a}},$$

d'où l'on tire $\eta_a = 370$ et $\eta_b = 288$.

On constate que η_p diminue quand le diamètre des grains augmente Ceci nous montre qu'aux très basses températures l'influence des courants de Foucault joue un rôle très important dans le mécanisme d'amplification dans la paroi.

RÉSONANCE DES NOYAUX SITUÉS DANS LES DOMAINES. — Aux faibles champs r. f. ($H_1 < 30$ mOe), le signal de résonance des noyaux situés dans les domaines S_D est trop faible pour être distingué de l'aile de la raie de paroi.

Lorsque la puissance du champ r. f. augmente, le signal S_D apparaît à 218 MHz, se superposant avec le signal S_P dû aux parois pour former une structure à deux composantes (*fig.* 2). Au fur et à mesure que la puissance augmente, l'amplitude du signal S_P reste pratiquement constante tandis que celle de S_D augmente progressivement (*fig.* 3). L'écart en fréquence entre les deux points d'inflexion de la structure à deux composantes de la raie est de l'ordre de 500 kHz. La largeur de la raie de domaine est sensiblement la même que celle des parois.

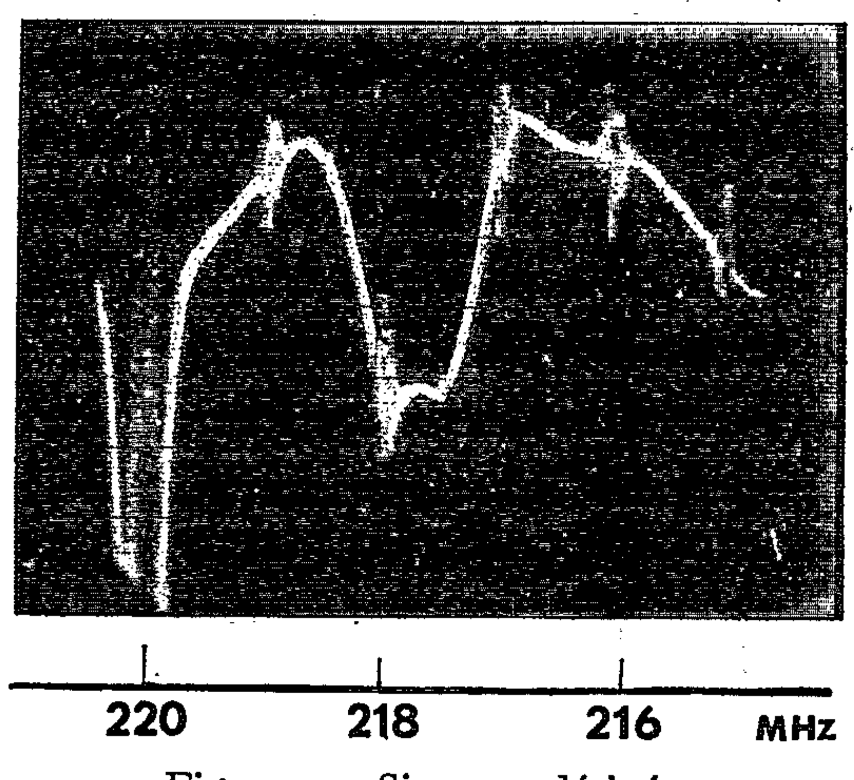


Fig. 2. — Signaux dérivés.

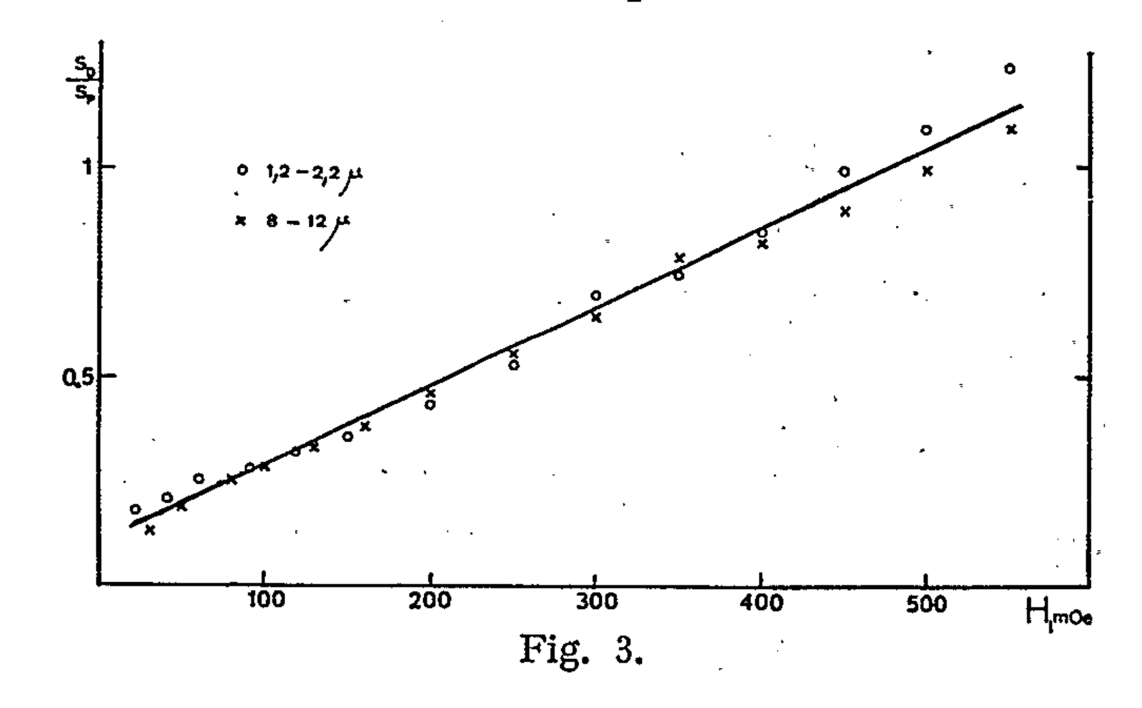


Fig. 3.

L'EXPÉRIENCE DE CONTROLE. — A. *L'influence du champ magnétique continu* H_0 *sur l'intensité des signaux* S_P *et* S_D *à forte puissance r. f.* — Le champ magnétique H_0 étant appliqué perpendiculairement au champ r. f. Lorsqu'on augmente progressivement H_0, on constate que l'intensité du signal S_D décroît beaucoup plus rapidement que celle de S_P,

à $H_0 \simeq 1500$ Oe; le signal S_D disparaît tandis que celui de S_P bien que diminué reste encore important. Ceci suit bien la loi de la variation de l'intensité du signal nucléaire des substances ferromagnétiques, prévue par la théorie ([6])

$$S_D \propto \frac{1}{H_0^2} \quad \text{et} \quad S_{P\perp} \propto \left(\frac{1}{H_0}\right).$$

B. *L'expérience à* $T = 300°K$ *et* $T = 77°K$. — Dans les deux cas, des plus faibles aux plus fortes puissances r. f. ($H_1 \simeq 0{,}75$ Oe), la position et la forme de la raie de paroi restent sensiblement inchangées. Nous n'avons pas observé la raie de domaine, ceci en raison du rapport η_P/η_D qui reste très grand aux températures élevées, entraînant un grand écart en intensité des signaux S_P et S_D. La raie de domaine est alors trop faible pour être observable même aux fortes puissances ($H_1 \simeq 0{,}75$ Oe).

Conclusion. — Nous avons confirmé un résultat obtenu précédemment ([1]) : le coefficient d'amplification dans les parois η_P diminue fortement avec la température. D'autre part, les écarts en champs r. f. saturant et en déplacement de fréquence pour les poudres (*a*) $1{,}2 < d < 2{,}2\,\mu$ et (*b*) $8 < d < 12\,\mu$ (*fig.* 1) nous indiquent qu'aux très basses températures η_P diminue quand le diamètre des grains augmente. Ceci est dû à l'augmentation des courants de Foucault.

Aux champs r. f. élevés, nous avons observé la résonance des noyaux situés dans les domaines, le faible écart en fréquence ($\Delta\nu \simeq 500$ kHz) entre les signaux S_P et S_D est bien justifié par la faible anisotropie du cobalt cubique.

Nous reprendrons cette étude sur un échantillon monocristallin pour lequel les signaux S_P et S_D seront mieux séparés, si nous avons ainsi réussi à diminuer la partie inhomogène de la largeur de raie.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) J. Hervé et Y. H. Tchao, Communication au *Colloque Ampère*, Louvain, 1964.
([2]) P. G. de Gennes, P. A. Pincus, F. Hartman-Boutron et J. M. Winter, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1105.
([3]) D. S. Rodbelle, *J. Phys. Japan*, 17, Sup. B. I., 1962.
([4]) H. Suhl, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 333.
([5]) J. M. Winter, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 452.
([6]) J. N. Aubrun, *Thèse*, 1964 (Orsay).

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques du tellurure de fer (phase γ).* Note (*) de MM. **Jacques Suchet** et **Jacques Serre**, transmise par M. Louis Néel.

La phase γ du tellurure de fer présente entre 100 et 400°K une susceptibilité indépendante de la température. Le paramagnétisme de Pauli semble compatible avec la semi-conductibilité par sauts et apporte des informations sur le nombre de porteurs libres.

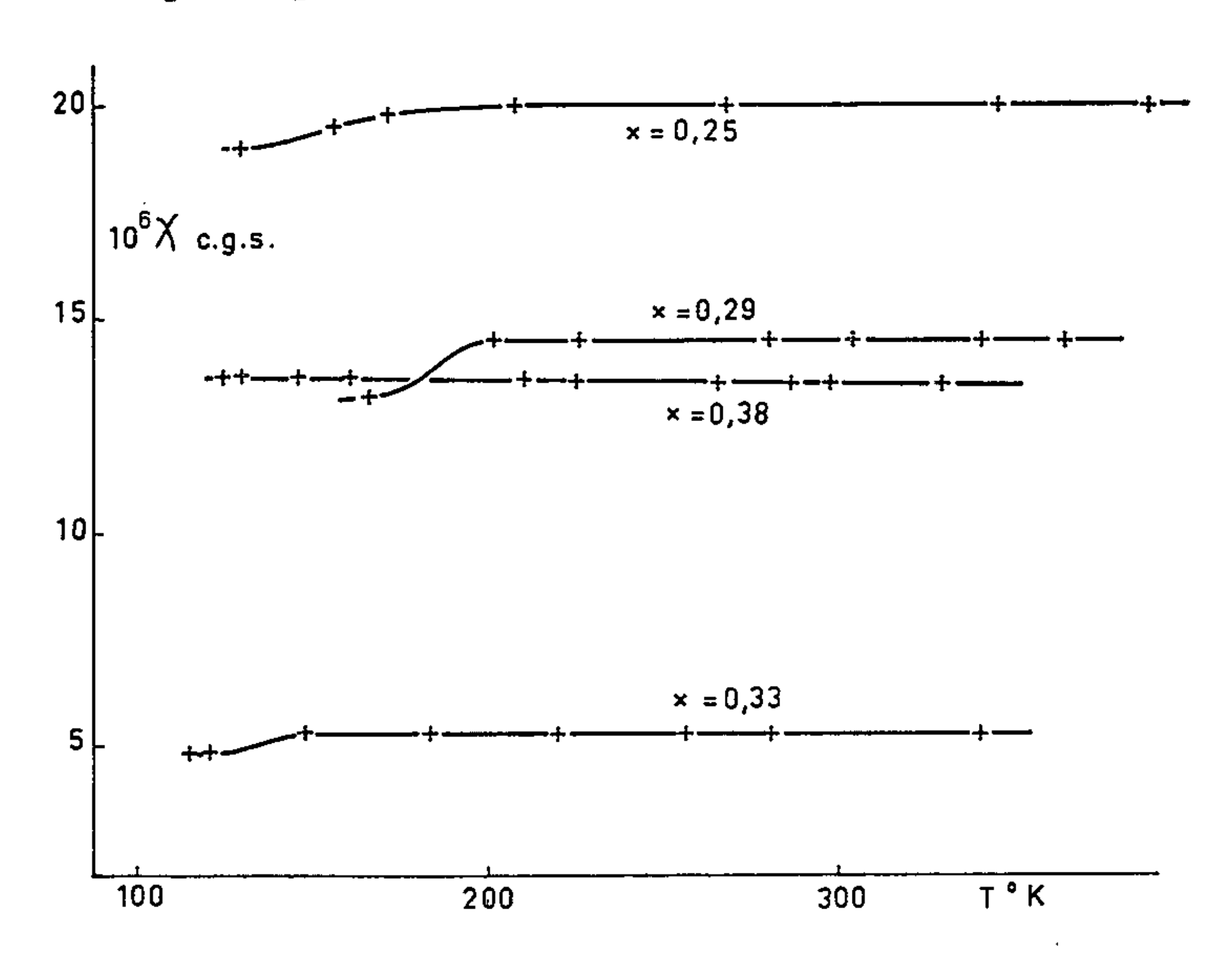
Le diagramme de phase fer-tellure a été étudié par Chiba [1], qui a mentionné la variation de la susceptibilité magnétique avec la température pour les trois phases trouvées. La phase γ, qui nous intéresse ici, a la structure de la nickeline lacunaire, intermédiaire entre $B\,8_1$ et $C\,6$. Elle n'est stable qu'à haute température, pour des compositions comprises entre 55,5 et 65 % d'atomes de tellure, et se transforme par refroidissement lent en un mélange des phases α et β. C'est sur un tel mélange, de composition globale Fe_2Te_3, qu'ont été effectuées les mesures de l'auteur cité. Elles ne concernaient donc la phase γ que dans le domaine de températures où celle-ci est en équilibre stable, soit entre 520 et 790°C. L'extrapolation de l'inverse de la susceptibilité magnétique vers les températures négatives semblait alors indiquer un antiferromagnétisme ($\theta = -800$°K)

Nous avons repris ces mesures sur des lingots polycristallins de divers rapports stœchiométriques que nous désignerons par la formule globale $Fe_{1-x}Te$, le paramètre x indiquant la fraction inoccupée des sites cristallographiques du fer. Ces lingots, après réaction et fusion en ampoule de silice scellée sous vide, ont été trempés à partir de la température de la courbe de liquidus. La phase γ y existe donc à l'état de pseudo-équilibre et nous avons vérifié qu'aucun retour au mélange des phases α et β n'avait lieu jusqu'à 400°K. La susceptibilité magnétique y a été mesurée entre 100 et 400°K et la figure en donne les valeurs pour les compositions $x = 0{,}25$; 0,29; 0,33; 0,38 : elle augmente au début puis reste sensiblement constante de 140 à 400°K.

Deux interprétations peuvent être données de ces résultats. La première est celle d'un antiferromagnétisme dont le point de Néel serait situé au-dessus de 400°K, dans le domaine où la susceptibilité ne peut être mesurée, la phase γ y étant instable. Mais, dans ce cas, l'ordre magnétique devrait pouvoir être mis en évidence par la levée de la dégénérescence due à l'effet Zeeman dans les niveaux énergétiques nucléaires de l'isotope 57 du fer. Or le spectre de résonance Mössbauer, étudié en 1964 par Danon et coll. [2] au Centre Brésilien de Recherches physiques, n'a montré qu'un seul pic. Si l'absence d'effet quadrupolaire s'explique aisément, en raison du caractère fortement covalent des liaisons fer-tellure, nous ne pouvons expliquer la suppression de l'effet Zeeman. Nous sommes

donc conduits à la seconde interprétation, qui est celle d'un paramagnétisme indépendant de la température. Compte tenu de la variation de la susceptibilité aux basses températures, celui-ci pourrait succéder à un antiferromagnétisme dont le point de Néel serait approximativement à 140°K ($x = 1/3$).

Le terme de Langevin semble donc masqué par un terme indépendant de la température. La présence de cet autre terme peut être attribuée à deux mécanismes. La théorie du premier, due à Van Vleck [3], prévoit son apparition lorsque les niveaux f des atomes de terres rares approchent d'un taux de remplissage moitié, pour les configurations f^5 et f^6, et que



le couplage spin-orbite y est faible. Il est surtout connu pour les composés de l'europium et du samarium et son intervention n'a jamais été prouvée dans les composés de métaux de transition. Quant à la théorie du second, due à Pauli [4], elle s'applique à tous les gaz d'électrons suivant la statistique de Fermi-Dirac, lorsque leur énergie de Fermi E_F est sensiblement constante. Cette dernière condition requiert un nombre de porteurs indépendant de la température et élevé, ce qui peut être réalisé dans les semi-conducteurs très impurs. Dans le cas d'électrons situés dans une bande large, E_F est alors situé dans la bande de conduction, ce qui entraîne un comportement métallique.

Les propriétés électriques du tellurure de fer (phase γ) ne sont pas celles d'un métal, mais celles d'un semi-conducteur et le mécanisme par sauts y a été proposé par l'un d'entre nous [5] en raison de la très faible mobilité observée (inférieure à 0,5 cm^2/V). Dans un tel mécanisme, on peut imaginer que E_F est contenu dans une bande étroite au niveau d. La mesure de la constante de Hall y indique un nombre de porteurs supérieur à 10^{21} par centimètre cube dans les échantillons les plus purs, ce qui entraîne une énergie de Fermi supérieure à 0,8 eV (température

de Fermi de l'ordre de 10 000°K). Nous nous trouvons donc bien dans les conditions requises pour l'apparition d'un paramagnétisme de Pauli. Sans doute en est-il de même pour les oxydes Ti_2O_3 au-dessous de 470°K (6) et V_2O_3 au-dessous de 167°K (7), pour lesquels Albers et Haas (8) ont rappelé récemment l'hypothèse d'une structure de bande analogue. Carr et Foner (9) y ont envisagé un paramagnétisme de Van Vleck, mais les preuves apportées paraissent insuffisantes.

Dans un métal, la susceptibilité et le niveau de Fermi sont donnés par les expressions classiques :

$$\chi = \frac{3\,N\,\mu_B^2}{2\,E_F} \qquad \text{et} \qquad E_F = \frac{\hbar^2}{2\,m^*}(3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}},$$

d'où il ressort que le nombre de porteurs N est proportionnel à χ^3, qui vaut pour les différentes compositions étudiées :

$x = \ldots\ldots$	0,25.	0,29.	0,33.	0,38.
$10^{18}\chi^3 \sim \ldots\ldots$	136 000	38 000	530	25 000 c. g. s.

Le nombre de porteurs serait alors minimal pour la composition Fe_2Te_3. La validité de ce calcul peut sans doute être étendue, au moins qualitativement, au cas de la bande étroite mentionnée ci-dessus. Le tellurure de fer (phase γ) a donc des propriétés magnétiques semblables à celles des métaux, tandis que ses propriétés électriques le classent parmi les semi-conducteurs : il occupe ainsi une position intermédiaire entre métaux et semi-conducteurs. Il est vraisemblable que d'autres composés d'éléments de transition pourraient être rangés dans une telle classe de cristaux.

Les problèmes métallurgiques posés par la préparation des échantillons mesurés ont été étudiés par R. Druilhe.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) S. Chiba, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 1955, p. 837.
(2) J. Danon et Ximenès da Silva, Communication personnelle.
(3) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 31, 1928, p. 587.
(4) W. Pauli, *Z. Phys.*, 41, 1927, p. 81.
(5) J.-P. Suchet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3219.
(6) M. Foëx et J. Wucher, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 184.
(7) J. Wucher, *J. Rech. C. N. R. S.*, Bellevue, 4, 1952, p. 254.
(8) W. Albers et C. Haas, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 300.
(9) P. H. Carr et S. Foner, *J. Appl. Phys.*, 31 S, 1960, p. 344.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, 1, place Aristide Briand, Bellevue-Meudon, Seine-et-Oise.)

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination de l'influence de la température sur la tension base-émetteur d'un transistor au silicium du type planar.* Note (*) de MM. **Georges Giralt**, **Roland Prajoux** et **Salomon Askenazy** transmise par M. Léopold Escande.

Le comportement de la tension base-émetteur des transistors (ou de la tension directe aux bornes d'une diode à jonctions) en fonction de la température est une des plus importantes caractéristiques de ces composants dans un grand nombre d'applications, en particulier les circuits amplificateurs à liaisons directes pour faibles signaux et les circuits thermométriques utilisant $V_{BE}(T)$ ou $V_D(T)$. De nombreux résultats théoriques, ou expérimentaux connus [(1), (2), (3)] restaient suffisants tant que la qualité technologique des composants ne justifiait pas une précision très élevée. Les composants actuels à structure plane et à surface passivée permettent une approche théorique plus rigoureuse en justifiant de négliger les effets de surface sur $\partial V_{BE}/\partial T$ et $\partial V_D/\partial T$ ainsi que la recombinaison des porteurs dans la base.

Les calculs qui vont suivre peuvent être conduits de manière analogue pour les divers types de composants. Nous avons choisi de les développer dans le cas des transistors NPN au silicium à champ interne dans la base.

Considérons d'abord les propriétés intrinsèques du transistor, c'est-à-dire séparons du transistor réel la résistance série d'émetteur r'_e et la résistance répartie de base $r_{bb'}$ (*fig.* 1).

En absence de recombinaison, on a tout le long de la base un courant constant

$$I = I_c = qn\mu_n \mathcal{E} + qD_n \frac{dn}{dx}.$$

Le champ $\mathcal{E}$ dans la base et la constante de diffusion D_n sont donnés par

$$\mathcal{E} = \frac{U_T}{N_A}\frac{dN_A}{dx}, \qquad D_n = \mu_n U_T, \qquad U_T = \frac{KT}{q},$$

avec q, charge de l'électron; n, densité des électrons; μ_n, mobilité des électrons; K = Cte de Boltzmann; T, température absolue; N_A, concentration des atomes accepteurs.

En combinant ces relations, il vient $I_c = \mu_n KT\,[(n/N_A)\,(dN_A/dx) + (dn/dx)]$.

La mobilité μ_n est une fonction complexe de la température et du taux total d'impuretés, ainsi que nous le verrons plus loin. Ce taux d'impuretés dépendant fortement de x, il en est de même pour μ_n. A notre connaissance, l'équation n'est pas intégrable analytiquement, mais nous pouvons faire la remarque suivante : *pour les distributions d'impuretés réalisées en pratique* au niveau de l'émetteur, on peut écrire (4)

$$\left(\frac{dn}{dx}\right)_{x=0} \ll \left(\frac{n}{N_A}\frac{dN_A}{dx}\right)_{x=0}, \qquad \text{d'où} \qquad I_c \simeq \mu_n KT\left(\frac{n}{N_A}\frac{dN_A}{dx}\right)_{x=0}.$$

La densité des porteurs au niveau de l'émetteur pour une tension $V_{B'E'} = V_1$ est donnée par $n_{x=0} = C_1 T^3 e^{-qE_i/KT} e^{qV_1/KT}$.

La largeur de la bande interdite E_i pour les températures ambiantes est donnée par la relation [*cf.* (5)]

$$E_i = E_{i_0} - aT, \quad E_{i_0} = 1{,}205\,\text{V}, \qquad \text{d'où} \qquad I_c = C_2 T^4 \mu_n e^{-\frac{qE_{i_0}}{KT}} e^{\frac{qV_1}{KT}}.$$

FIGURE 1.

FIGURE 2.

La mobilité μ_n résulte de la combinaison de deux mobilités μ_L et μ_I [(6) à (9)]. Les courbes obtenues pour μ_n peuvent être approchées par l'une ou l'autre des expressions simplifiées $\mu_n = \mu_0 T^{-b}$ ou $\mu_n = \mu_0 e^{-kT}$ (*cf. fig.* 3 et 4) suivant le taux d'impuretés.

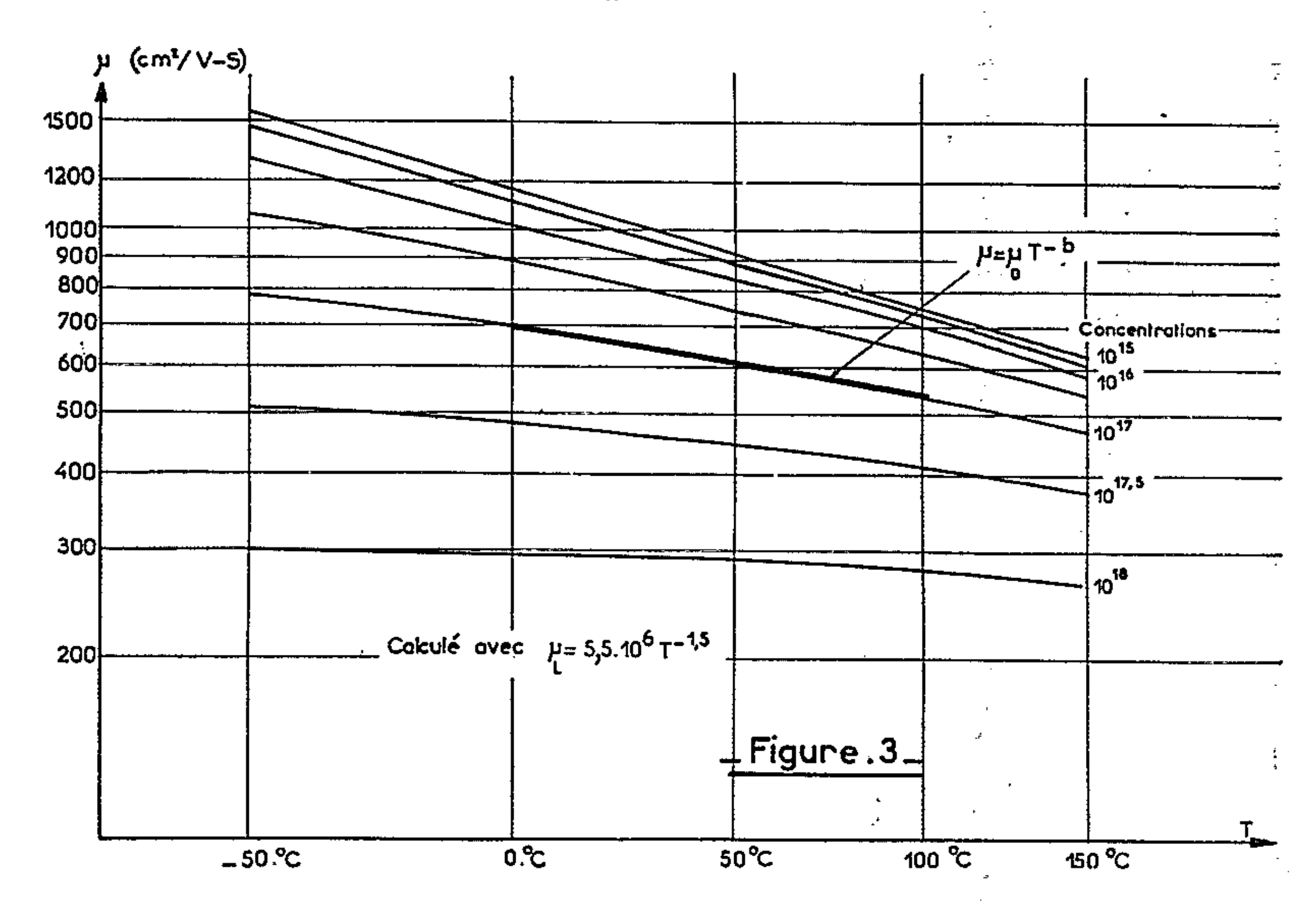


Figure 3.

Ce qui permet d'écrire respectivement les relations :

$$I_c = C_3 T^{(4-b)} e^{-\frac{qE_{i_0}}{KT}} e^{\frac{qV_1}{KT}}; \qquad \frac{\partial V_1}{\partial T} = \frac{V_1 - E_{i_0}}{T} - \frac{K}{q}(4-b);$$

$$I_c = C_4 T^4 e^{-kT} e^{-\frac{qE_{i_0}}{KT}} e^{\frac{qV_1}{KT}}; \qquad \frac{\partial V_1}{\partial T} = \frac{V_1 - E_{i_0} - 4U_T}{T} + kU_T.$$

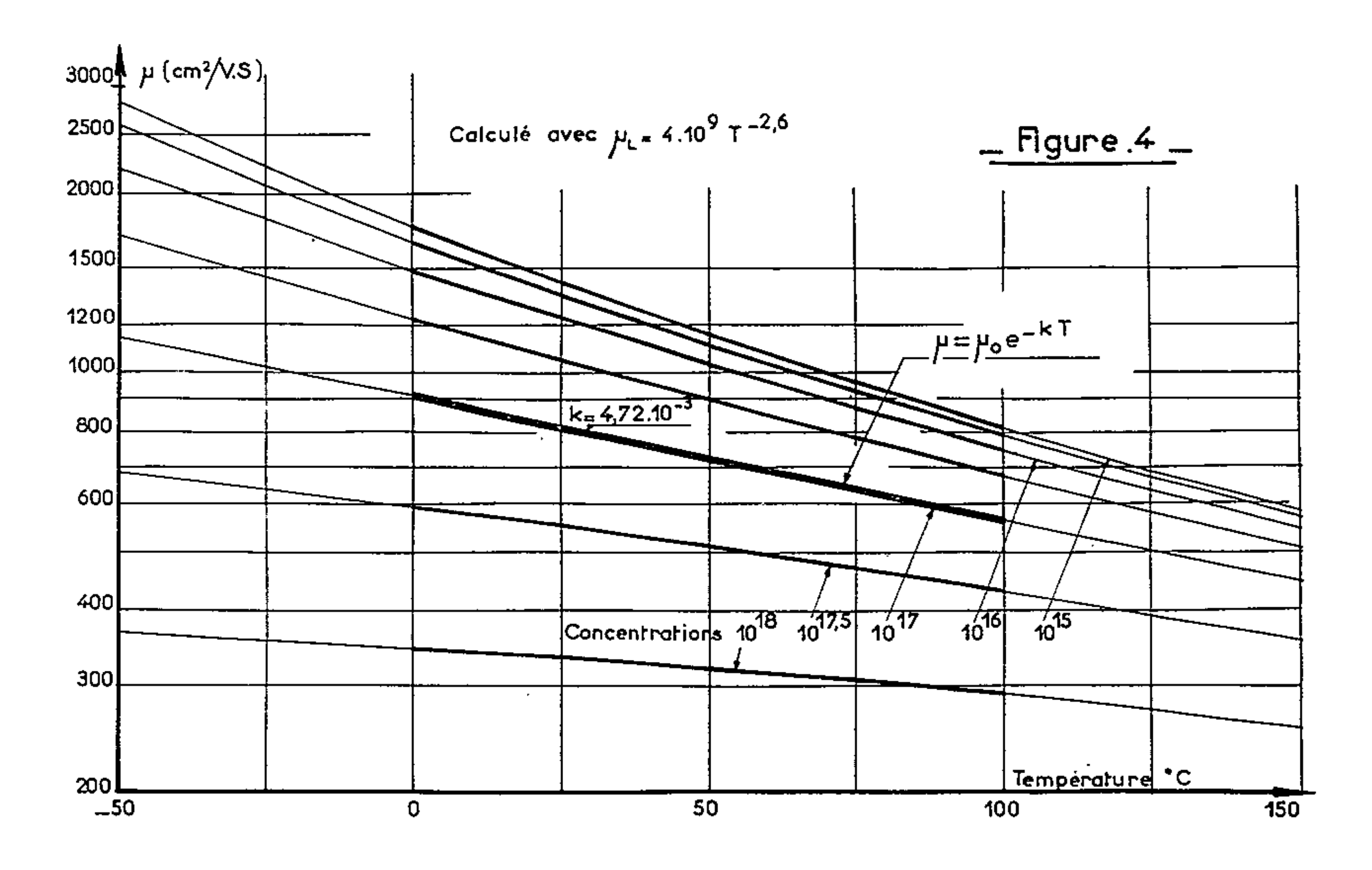
Les valeurs de b ou de k dépendent notablement de l'expression choisie pour μ_L (*fig.* 3 et 4). Pour un taux d'impuretés de l'ordre de 10^{17}, cas typique, nous pensons qu'il est raisonnable d'adopter entre 0 et 100°C l'approximation $\mu_n = \mu_0 T^{-0,8}$, ce qui donne

$$\frac{\partial V_1}{\partial T} = \frac{V_1 - 1{,}205}{T} - 275 \cdot 10^{-6}.$$

Nous en déduisons, en tenant compte maintenant de r'_e et $r_{bb'}$

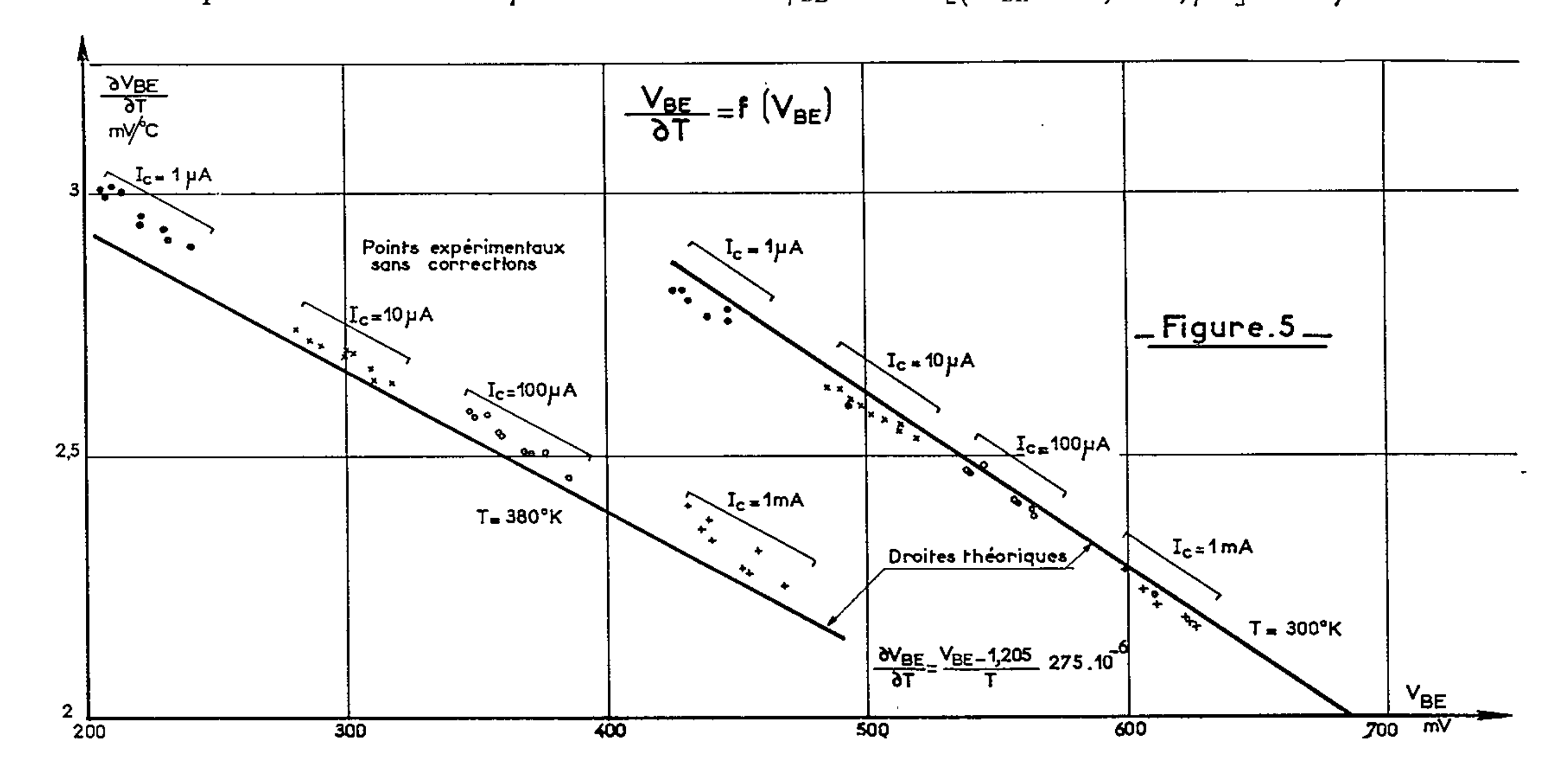
$$\frac{\partial V_{BE}}{\partial T} = \frac{V_{BE} - E_{t_0}}{T} - \frac{K}{q}(4 - b) - \frac{I_c r'_e + I_b r_{bb'}}{T} + \frac{\partial I_b}{\partial T} r_{bb'} - \frac{\partial I_{cB_0}}{\partial T} \frac{U_T}{I_c},$$

I_{cB_0} courant inverse de la diode collecteur-base.



Les termes correctifs introduits ont une importance variable suivant la température et le courant collecteur, mais ils sont de toutes façons inférieurs à $20\,\mu V/^\circ C$ pour $1\,\mu A < I_c < 1\,mA$ et $-30^\circ C < T < 120^\circ C$.

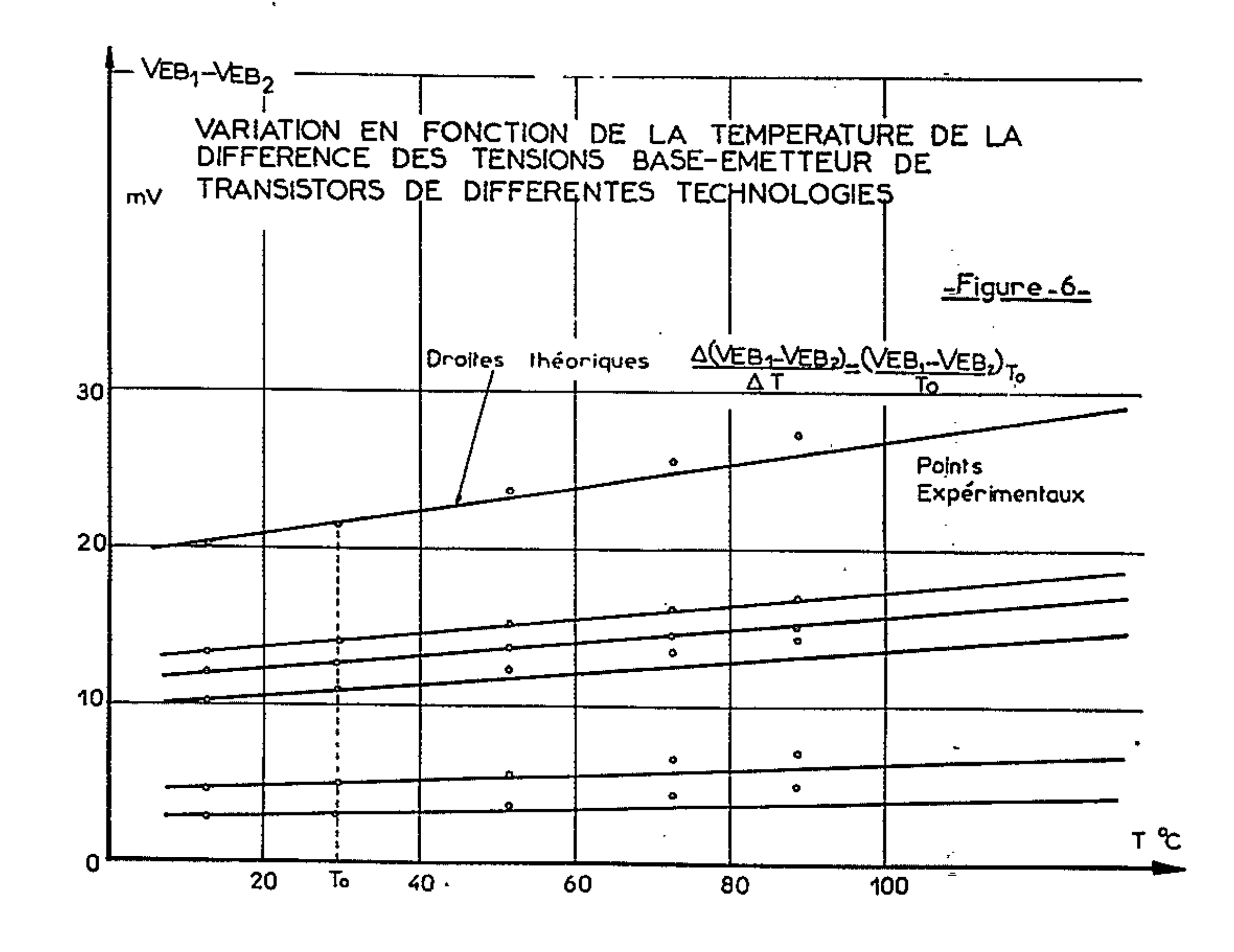
On peut donc écrire finalement : $\partial V_{BE}/\partial T \simeq [(V_{BE} - 1{,}205)/T] - 275 \cdot 10^{-6}$.



La figure 5 montre l'excellent accord entre la relation et les expériences réalisées au Laboratoire de Génie électrique.

D'autre part, *il est remarquable que les transistors ne se différencient les uns des autres que par le terme b qui a un poids faible et qui est peu influencé*

par les caractéristiques internes du transistor. Ceci apparaît bien sur la figure 6 qui compare six échantillons de technologies différentes à un 7e échantillon. L'écart maximal ne dépasse pas 15 μV/°C.



Une conséquence pratique de grande importance est qu'on a, pour deux transistors quelconques et des courants collecteurs quelconques

$$\frac{\partial V_{BE_1}}{\partial T} - \frac{\partial V_{BE_2}}{\partial T} = \frac{V_{BE_1} - V_{BE_2}}{T} + \varepsilon.$$

Pour les transistors appariés par le constructeur on a couramment $\varepsilon \leq 1$ μV/°C.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. E. Pallett, *The transistor as a temperature-sensing device in temperature control systems* (*Electronic Engineering*, juin 1961).

(2) J. Lagasse, G. Giralt et R. Prajoux, Rapport d'études à l'intention de la D.G.R.S.T., octobre 1963.

(3) J. Lagasse et G. Giralt, *Asservissement précis de température utilisant un amplificateur à transistors à boucle de réaction thermique*, Brevet C. N. R. S., n° 1.358.441, mars 1964.

(4) A. Petitclerc, *Électronique physique des semiconducteurs*, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(5) R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press.

(6) E. Conwell, *Properties of silicon and germanium* (*Proc. I. R. E.*, novembre 1952).

(7) F. J. Morin et J. P. Maita, *Electrical properties of silicon containing arsenic and Boron* (*Phys. Rev.*, octobre 1954).

(8) W. W. Gartner, *Temperature dependance of junction transistor parameters* (*Proc. I. R. E.*, mai 1957).

(9) R. A. Logan et A. J. Peters, *Impurity effects upon mobility in silicon* (*J. Appl. Phys.*, janvier 1960).

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse*
et *Laboratoire de Physique du Solide,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *La méthode des réseaux images dans l'étude des courts-circuits polyphasés.* Note (*) de M. **Roger Dunstetter**, transmise par M. Louis Néel.

On précise les limites de la méthode des réseaux images.

L'étude des courts-circuits sur un générateur triphasé se fait généralement après passage aux composantes symétriques. Il faut pour cela déterminer les conditions de Kirchhoff transformées. Parmi les courts-circuits d'un type donné, il s'en trouve pour lesquels ces conditions sont celles d'un court-circuit sur le générateur transformé. Utilisant alors le fait que certains seulement des divers types de courts-circuits sont fondamentaux — les autres n'en étant que des superpositions — la méthode des réseaux correspondants cherche à bâtir un réseau (RLC) à plusieurs paramètres admittances, dont l'image soit également un réseau (RLC) des mêmes paramètres. En rendant un ou plusieurs paramètres infinis, et les autres nuls, on obtiendra un court-circuit fondamental ou de superposition, cependant que le réseau image donnera le court-circuit transformé. Si, pour $q = 3$, où il n'y a que six types de courts-circuits, cette méthode ne présente guère d'intérêt, il n'en est plus de même au-delà — du moins *a priori* — puisque pour $q = 4$ et $q = 6$, c'est respectivement 16 et 112 types qu'on peut décompter.

Comme nous l'avons vu dans une Note précédente [1], le réseau (RLC) initial doit être à conservation de symétrie. Les matrices correspondantes sont connues quel que soit q [1] : d'après leur forme, on déterminera les types acceptables et ceux des courts-circuits d'un même type qu'on pourra utiliser. Par ailleurs, un paramètre quelconque devra intervenir dans le réseau image avec un seul signe. Cette condition supplémentaire conduira à choisir parmi les courts-circuits retenus, ou obligera à introduire des transformateurs.

Cas du générateur triphasé. — Les lettres a, b, c désigneront ci-dessous les phases du générateur donné et les chiffres 0, 1, 2 celles de son transformé.

a. Courts-circuits fondamentaux. — 1° *Une phase au neutre :* Selon la phase en court-circuit, on a les matrices admittances

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ pour } a\text{-N}; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ pour } b\text{-N}; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ pour } c\text{-N}.$$

Seule la première rentre dans le cadre des matrices à conservation de symétrie, défini pour $q = 3$ par [1]

$$S_3 = \begin{pmatrix} \lambda & \chi & \chi \\ \chi & \mu & \nu \\ \chi & \nu & \mu \end{pmatrix}.$$

Le court-circuit a-N est donc seul à pouvoir être représenté directement par un court-circuit sur le générateur transformé [court-circuit sur le montage en série des phases, que nous représenterons par $(0+1+2)$]. Mais le réseau (RLC) qui représente la matrice transformée fait intervenir le paramètre admittance avec les deux signes et ne peut être retenu.

2° *Deux phases en court-circuit :* Il faut considérer ici le court-circuit (b-c), de matrice (invariante)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et d'image } (1-2).$$

3° *Deux phases au neutre :* La seule matrice à conservation de symétrie est :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{de transformée} \quad \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}.$$

L'image est le court-circuit (0-1-2).

4° *Trois phases en court-circuit :* Étant donné la propriété de réciprocité [1], le court-circuit (a-b-c) a pour image le court-circuit (1-2-N).

b. Réseaux associés. — L'étude des courts-circuits triphasés qui ne comportent que les superpositions (a-b-c-N) et (a-N; b-c) peut être liée aux réseaux suivants dont le second utilise des transformateurs parfaits de rapport unité (*fig.* 1) :

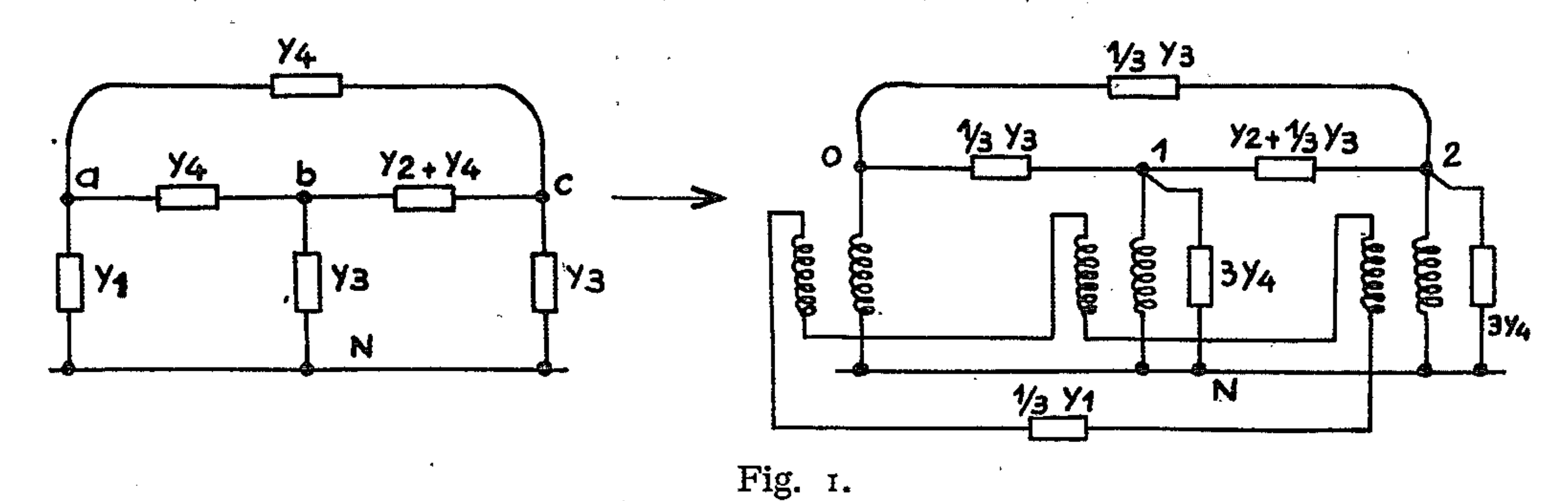


Fig. 1.

Cas du générateur tétraphasé. — En se reportant à la forme de la matrice S_4 [1], on peut établir le tableau suivant des types 1, 1′, 2, 2′, ...

La méthode des réseaux correspondants est sans objet pour trois types fondamentaux et les superpositions associées, soit au total pour cinq types de courts-circuits. Elle ne permet d'étudier que onze types de courts-circuits. Il est possible, compte tenu des superpositions des types :

$$3' = 1 + 1'; \quad 4 = 2 + 2'; \quad 6 = 3 + 1'; \quad 6' = 3 + 1.$$

d'en ramener l'étude à celle des courts-circuits fondamentaux des types :

1, 1′, 2, 2′, 3, 5.

TABLEAU.

Courts-Circuits Etudiés		Matrices du Circuit	Matrices de son transformé	Court-circuit transformé Nature	Court-circuit transformé Schéma
1 phase au Neutre	(1) a-N	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	0+1+2+3	
	(1′) c-N	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	0−1+2−3	
2 Phases consécutives :		rien.			
2 Phases opposées	(2) b-d	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1−3	
	(2′) a-c	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1+3	
2 phases consécutives au Neutre :		rien			
2 Phases opposées au Neutre	(3) b-d-N	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	0−2 ; 1−3	
	(3′) a-c-N	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	0+2 ; 1+3	
2 Phases consecutives 2 Fois :		rien.			
2 Phases opposées 2 Fois	(4) a-c ; b-d	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1−3−N	
3 Phases	(5) b-c-d	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	1−2−3 (1−2 ; 2−3)	
	(5′) a-b-d	$\begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	1+2 ; 2+3	
3 Phases au Neutre	(6) b-c-d-N	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 3 \end{pmatrix}$	0−1−2−3 (0−1 ; 0−2 ; 1−3)	
	(6′) a-b-d-N	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 3 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 3 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 3 \end{pmatrix}$	0+1 ; 0−2 ; 1−3	

Cependant 1′ et 2′ imposent l'emploi de transformateurs et il vaut mieux les remplacer par 4 et 6, selon la figure 2.

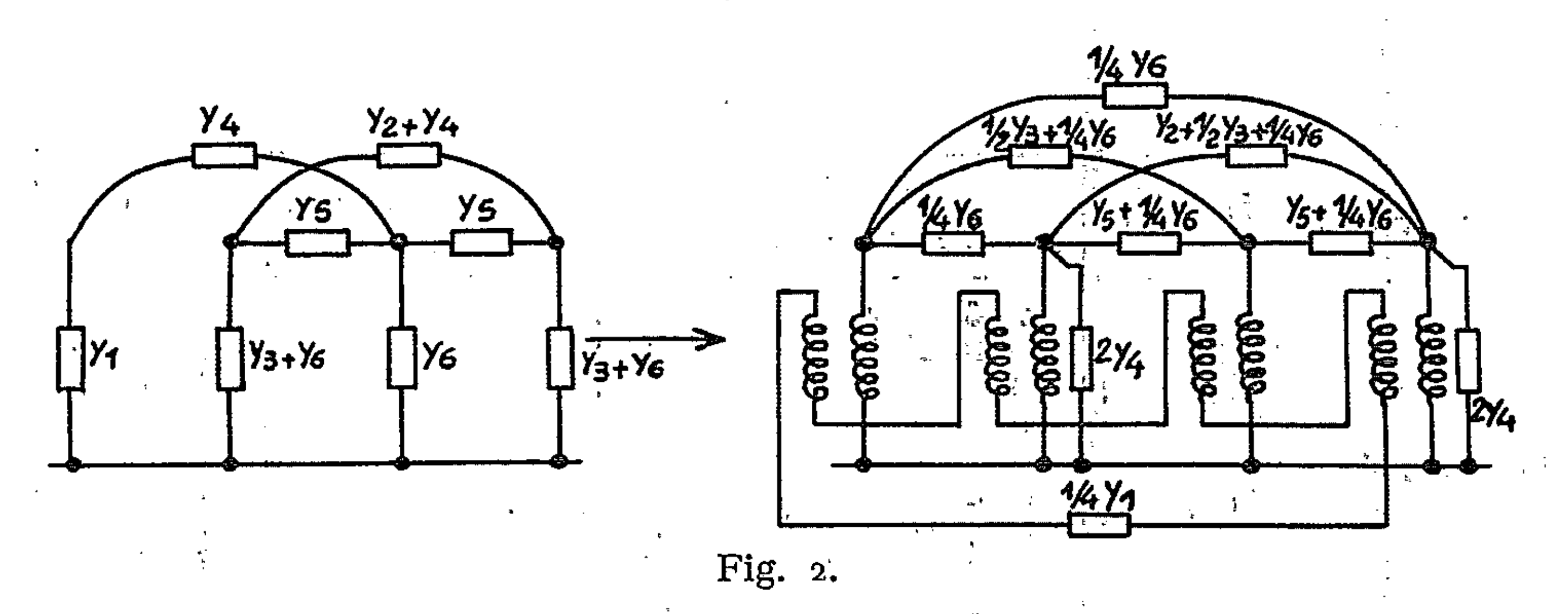


Fig. 2.

Cas du générateur hexaphasé. — Près de la moitié des types de courts-circuits échappent à la méthode des réseaux correspondants. Quant aux autres, ils conduisent pour la plupart à l'introduction de transformateurs.

Conclusion. — La méthode des réseaux correspondants ne va pas très loin : même pour $q = 3$, un des types de courts-circuits (a-N; b-c) n'admet pas d'image réduite à un simple court-circuit sur le générateur transformé. Au-delà de $q = 4$, elle disparaît pratiquement, alors que la détermination des conditions transformées de Kirchhoff devient moins simple. Il est plus avantageux d'utiliser alors la relation de Maxwell-Kron.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) E. Gudefin et R. Dunstetter, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3205.

(Laboratoire d'Analogies de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

LUMINESCENCE. — *Origine de la photoluminescence verte du fluorogermanate de magnésium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Souillat**, **Joseph Janin** et **Georges Déjardin**, Correspondant de l'Académie.

La fluorescence *verte* du fluorogermanate de magnésium, aux températures inférieures à 250°C, a été comparée à celle de l'arséniate de magnésium préparé de la même manière dans l'air ou, au contraire, en présence d'une atmosphère réductrice. On est conduit à admettre que l'émission *verte* du fluorogermanate résulte de l'effet direct du palladium constituant le récipient où s'effectue la réaction donnant naissance à la substance.

L'émission de fluorescence du fluorogermanate de magnésium comprend, en dehors des bandes *rouges* du manganèse tétravalent, une très large bande s'étendant depuis ces dernières jusqu'à l'extrémité violette du spectre visible ([1]). Cette bande, dont l'intensité prédomine dans le *vert*, est particulièrement développée avec le produit dans lequel le manganèse n'a pas été introduit intentionnellement (il existe seulement à l'état de traces dans les matériaux de base). Elle est fortement influencée par la température et, si l'on ajoute du manganèse, elle s'affaiblit progressivement, aux températures inférieures à 250°C, à mesure que la concentration de cet activateur augmente.

Les divers échantillons de fluorogermanate étaient obtenus, à l'état pulvérulent, par le procédé couramment employé pour préparer les produits industriels servant à « corriger », grâce à leur fluorescence rouge, la couleur de la lumière des lampes d'éclairage à vapeur de mercure. Or, on s'est aperçu que le palladium constituant le récipient où s'effectue, à haute température, la réaction entre les matériaux, joue sans aucun doute un rôle essentiel dans la photoluminescence verte des produits, du moins aux températures inférieures à 250°C ([2]). Cependant, il n'était pas possible d'affirmer que ce métal se comporte réellement comme un activateur. En effet, Travniçek, Kröger, Botden et Zalm ([3]) ont observé aussi une bande verte dans le spectre de fluorescence de l'arséniate de magnésium activé au manganèse, mais après traitement du produit dans une atmosphère réductrice, ce qui permettait de mettre en cause le manganèse *divalent*. Dans le cas du fluorogermanate, le palladium aurait donc pu sensibiliser simplement l'émission propre de ce dernier activateur.

En vue de rechercher l'origine de la bande verte, on a préparé *dans les mêmes conditions* plusieurs substances dont les propriétés optiques sont voisines : le fluorogermanate 3,5 MgO, 0,5 MgF_2, GeO_2, le germanate 4 MgO, GeO_2 ([4]) et l'arséniate 6 MgO, As_2O_5 .Deux échantillons de chaque produit étaient obtenus simultanément par cuisson dans l'air (deux opérations successives de 2 h 30 mn et de 20 h, à 1100°C), à l'intérieur du même four, l'un avec une nacelle de palladium et l'autre avec un creuset de platine. La fluorescence verte n'est observée que si la réaction a eu lieu dans le

récipient de palladium. Elle ne se manifeste nullement lorsqu'on utilise le creuset de platine, mais elle apparaît si, avant de chauffer les matériaux dans ce creuset, on ajoute au mélange, sous forme de chlorure, une quantité de palladium de l'ordre du 1/10 000e.

La distribution spectrale énergétique de l'émission verte, excitée par la radiation $\lambda = 2\,537$ Å, est représentée, pour les trois substances à la température ordinaire, par les courbes 1, 2 et 3 de la figure 1 (les bandes rouges du manganèse tétravalent, qui sont toujours présentes, se trouvent

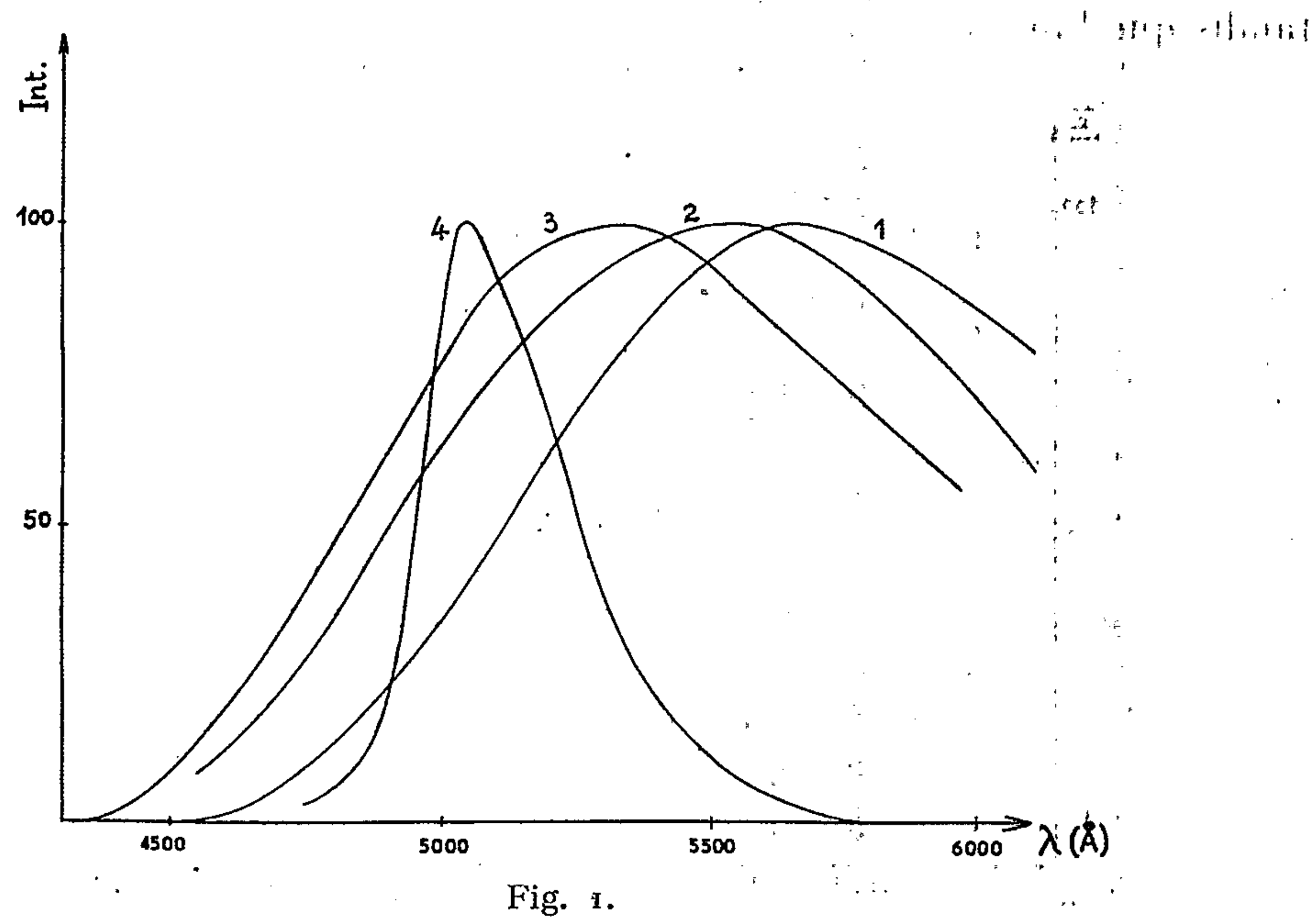


Fig. 1.

1. Fluorogermanate de magnésium;
2. Germanate de magnésium;
3. Arséniate de magnésium.
   Ces trois produits ont été préparés, sans addition de manganèse, dans une nacelle de palladium.
4. Arséniate de magnésium contenant 0,01 % de manganèse et préparé, en présence d'une atmosphère réductrice, dans un creuset de platine.

Remarque relative aux figures de 1 à 4. — L'échelle des ordonnées est arbitraire et varie d'une courbe à l'autre. Dans tous les cas, la valeur 100 a été attribuée à l'intensité maximale.

au delà de 6 000 Å). La longueur d'onde correspondant à l'intensité maximale est voisine de 5 650 Å (fluorogermanate), de 5 550 Å (germanate) ou de 5 350 Å (arséniate). L'influence de la température sur la bande est la même pour les trois composés : l'intensité (correspondant au maximum) est, comme l'indique la courbe 1 de la figure 2, la plus forte à la température de l'azote liquide; elle diminue ensuite constamment à température croissante et s'annule vers 400°C. En outre, on observe un déplacement du maximum vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la température s'abaisse.

Avec la radiation $\lambda = 3\,650$ Å, le spectre d'émission est pratiquement inchangé, mais la variation avec la température de l'intensité maximale

de la bande verte, représentée par la courbe 2 de la figure 2, est un peu différente, ce qui est vraisemblablement dû à la modification concomitante du spectre d'absorption.

Les spectres d'excitation ont été relevés (à la température ordinaire) à l'aide d'une lampe à hydrogène de grande puissance et d'un monochromateur permettant d'expérimenter avec des flux pseudo-monochromatiques connus en valeur relative. Le produit pulvérulent, déposé en couche assez mince sur un disque de quartz, recevait directement le faisceau, tandis que l'intensité de la fluorescence *verte* était évaluée au moyen d'un

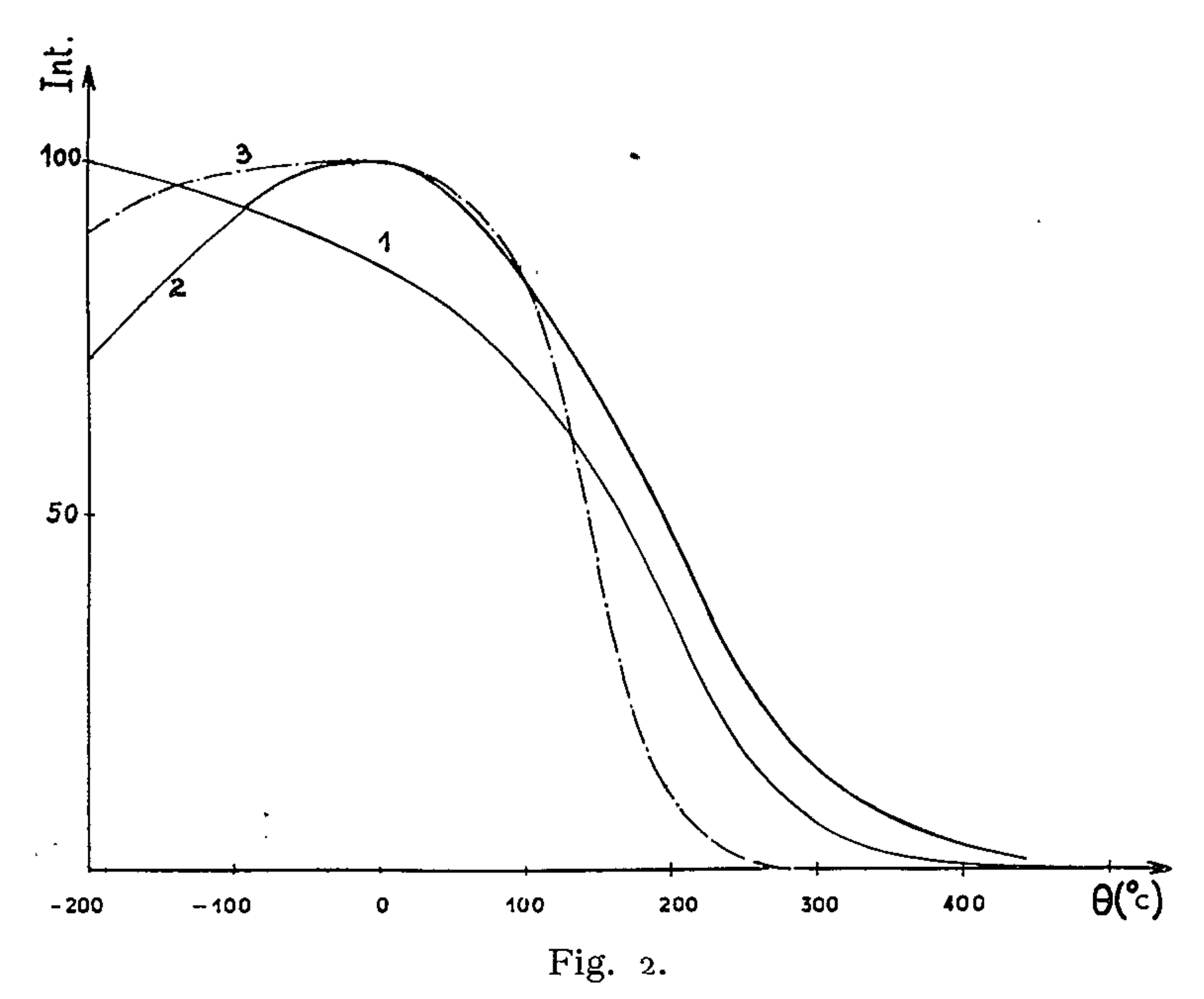


Fig. 2.

1. Arséniate de magnésium préparé, sans addition de manganèse, dans une nacelle de palladium; excitation par la radiation $\lambda = 2\,537$ Å;
2. Même produit; excitation par la radiation $\lambda = 3\,650$ Å;
3. Arséniate de magnésium contenant 0,01 % de manganèse et préparé, en présence d'une atmosphère réductrice, dans un creuset de platine; excitation par la radiation $\lambda = 2\,537$ Å.

photomultiplicateur associé à des filtres convenables et placé derrière le disque. Les courbes 1 et 2 de la figure 3 — dont les ordonnées représentent l'intensité de l'émission correspondant, pour chaque longueur d'onde, à la même valeur du flux incident — se rapportent au fluorogermanate et à l'arséniate préparés dans une nacelle de palladium. Ainsi, les spectres d'excitation, qui sont à peu près identiques, comprennent deux bandes d'amplitudes très inégales dont les maximums sont voisins de 2 500 et de 3 600 Å.

Lorsque le fluorogermanate est préparé en ajoutant aux matériaux, avant cuisson, une faible quantité de manganèse (CO_3Mn), l'émission verte devient moins intense, mais cet affaiblissement est relativement plus accusé quand on excite la luminescence par les radiations de la première

des bandes précédentes, comme le montre la figure 4 relative au produit non activé intentionnellement et à ceux qui contiennent 0,01 et 0,05 % de manganèse. Le rapport des intensités de la bande verte, excitée par des flux égaux des radiations 2 500 et 3 600 Å, prend les valeurs 6,9, 4,0 et 2,2 si l'on considère successivement les trois produits. L'effet s'explique en tenant compte de l'absorption sélective supplémentaire due

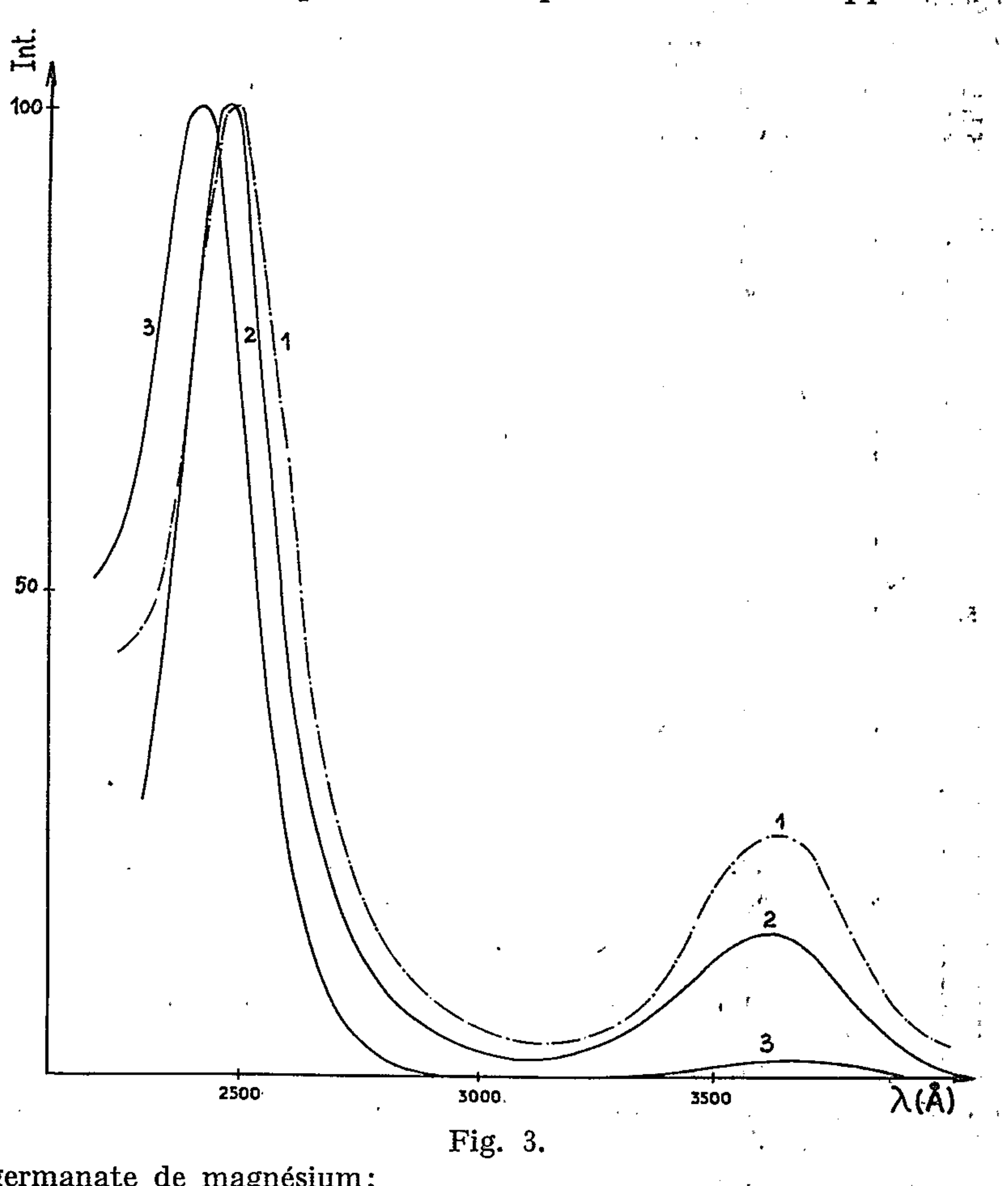


Fig. 3.

1. Fluorogermanate de magnésium;
2. Arséniate de magnésium.
   Ces deux produits contiennent 0,01 % de manganèse et ont été préparés dans une nacelle de palladium.
3. Arséniate de magnésium contenant 0,01 % de manganèse et préparé, en présence d'une atmosphère réductrice, dans un creuset de platine.

à la présence du manganèse à l'état tétravalent. Ainsi qu'on le constate en déterminant le facteur spectral de réflexion diffuse, elle est beaucoup plus forte dans la région occupée par la première bande d'excitation (2 500 Å) de l'émission verte; il en résulte que la diminution de la fraction de l'énergie incidente qui donne naissance à cette émission doit être relativement plus importante.

Les déclins de la luminescence verte ont été examinés au moyen d'un phosphoroscope photoélectrique devant le récepteur duquel était placé un

filtre vert [5]. Les nouvelles observations sont plus précises que celles qui avaient été déjà effectuées sur le fluorogermanate [6]. Elles montrent que le déclin est exponentiel entre $1,5.10^{-4}$ et 2.10^{-3} s, la constante de temps ayant les valeurs suivantes (à la température ordinaire) : $3,4.10^{-4}$ s (fluorogermanate), $3,2.10^{-4}$ s (germanate) et $2,7.10^{-4}$ s (arséniate). Aucune phosphorescence de longue durée n'a été observée.

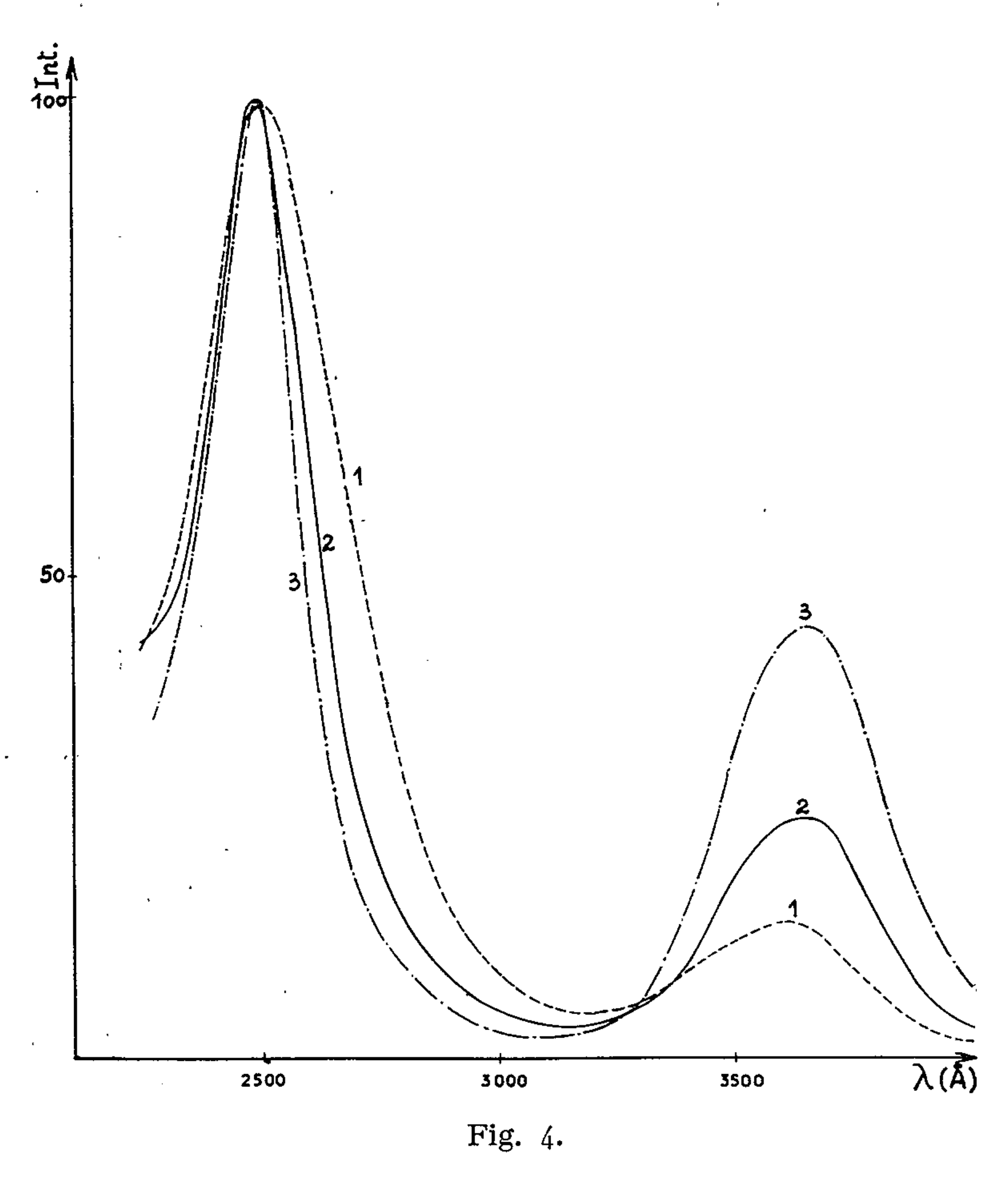


Fig. 4.

1. Fluorogermanate de magnésium, sans addition de manganèse;
2. Même substance contenant 0,01 % de manganèse;
3. Même substance contenant 0,05 % de manganèse.

Ces trois produits ont été préparés dans une nacelle de palladium.

La constante de temps trouvée pour l'arséniate est très inférieure à celle qui correspond à la luminescence verte du produit étudié par Travniçek et coll. ($7,7.10^{-3}$s), ce qui permet de supposer que les centres luminogènes sont différents. Pour trancher la question, on a préparé un échantillon d'arséniate 6 MgO, As_2O_5 contenant du manganèse (0,01 %) dont une partie au moins était amenée à l'état divalent. A cette fin, on a opéré dans une atmosphère d'azote en chauffant à 1100°C, pendant 6 h, un creuset de platine contenant un mélange d'oxyde de magnésium et

d'arséniate ammoniacomagnésien de grande pureté, avec du carbonate de manganèse en proportion convenable. La décomposition de l'arséniate fournit du gaz ammoniac en quantité suffisante pour que le milieu soit légèrement réducteur. Le produit ainsi obtenu donne, sous l'action de la radiation $\lambda = 2\,537$ Å, une émission de fluorescence dont la distribution spectrale, analogue à celle qu'indique Travniçek, est représentée par la courbe 4 de la figure 1; elle diffère considérablement de la répartition correspondant à l'arséniate préparé dans l'air avec un récipient de palladium. La bande, qui est dissymétrique et beaucoup moins large, présente un maximum vers 5 050 Å, au lieu de 5 350 Å; elle est déplacée vers les courtes longueurs d'onde à basse température; en outre, la courbe 3 de la figure 2, relative à la variation de l'intensité maximale avec la température, montre que l'extinction par échauffement a lieu vers 250°C. D'autre part, le spectre d'excitation, conforme à la courbe 3 de la figure 3, s'écarte nettement de ceux des autres produits : le premier maximum, décalé vers les courtes longueurs d'onde, correspond à 2 420 Å, au lieu de 2 500 Å, tandis que la deuxième bande devient extrêmement faible. Toutefois, la différence essentielle réside dans la loi de décroissance de la luminescence après la cassation de l'excitation. Le déclin est exponentiel pendant les 16 premières millisecondes et sa constante de temps est égale à $7{,}0 \cdot 10^{-3}$ s, c'est-à-dire voisine de celle qui a été déterminée par Travniçek sur l'arséniate traité dans une atmosphère réductrice. De plus, une phosphorescence, dont l'intensité ne varie pas suivant une loi simple en fonction du temps, persiste pendant plusieurs minutes.

En résumé, on observe avec l'arséniate de magnésium deux luminescences vertes dont les caractères sont très différents. L'une doit être vraisemblablement attribuée à la présence du manganèse à l'état divalent, tandis que le palladium paraît être directement responsable de l'autre. Cette dernière conclusion, relative à l'effet du palladium, peut être étendue aux deux autres produits étudiés, notamment au fluorogermanate de magnésium.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) G. DÉJARDIN, J. JANIN et J.-C. SOUILLAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2678.

(2) J.-C. SOUILLAT, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lyon, 1962; J. JANIN, *Lux*, no 19, 1962, p. 228.

(3) M. TRAVNIÇEK, F. A. KRÖGER, TH. P. J. BOTDEN et P. ZALM, *Physica*, 18, 1951, p. 33.

(4) L'émission verte du germanate de magnésium a été étudiée particulièrement par J. Sériot sous la direction de l'un d'entre nous.

(5) J. JANIN et R. DUNAND, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 81; Brevet français no 1.371.212 (27 juillet 1964).

(6) J. JANIN, G. JOSSERON, J.-C. SOUILLAT et G. DÉJARDIN, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 84.

(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Durée de vie de l'état excité dans le cadmium par la raie de résonance 2 288 Å.* Note de Mme **Marthe Spitzer**, transmise par M. Francis Perrin.

La mesure de la durée de vie d'un atome de cadmium dans l'état excité par la raie de résonance 2 288 Å (par la méthode de l'influence du champ magnétique sur la polarisation du rayonnement émis), a été effectuée dans des conditions aussi pures que possible. La durée de vie se rapproche de celle d'un oscillateur électronique.

La raie de résonance du cadmium de longueur d'onde 2 288 Å, dont le niveau inférieur est le niveau normal $5s^2\ {}^1S_0$ et le niveau supérieur est le niveau $5s\,6p\ {}^1P_1$, constitue un matériel de choix pour l'étude de la cohérence des radiations émises par résonance quand on s'adresse aux isotopes impairs de nombre atomique 111 et 113 de spin nucléaire 1/2. Pour une certaine valeur du champ magnétique, on a coïncidence au point de vue de l'énergie de deux composantes hyperfines du niveau supérieur. L'une est l'état $m = 3/2$ ($m_j = 1$, $m_i = 1/2$), l'autre dont $m = -1/2$ est l'une deux deux combinaisons des deux états ($m_j = -1$, $m_i = 1/2$) et ($m_j = 0$, $m_i = -1/2$). Lors d'une excitation par une vibration rectiligne perpendiculaire au champ magnétique, c'est-à-dire par deux vibrations circulaires cohérentes de sens inverse dans un plan perpendiculaire au champ magnétique, on devrait pouvoir observer une cohérence des vibrations émises lors du départ d'un de ces niveaux et d'un retour au niveau ($m_j = 0$, $m_i = 1/2$) l'un des deux niveaux composant le niveau inférieur.

Pour que l'observation puisse se faire, ce qui est rendu difficile par la présence des autres composantes hyperfines, il y a une condition qui doit être remplie. La durée de vie à l'état excité ne doit pas être trop faible pour que l'élargissement des niveaux qui en résulte ne brouille pas le phénomène à observer. D'après ce qu'on sait du couplage (j, i) pour le niveau supérieur, c'est-à-dire des niveaux composants pour un champ magnétique nul, le phénomène serait accessible expérimentalement si la durée de vie de l'atome au niveau excité était égale à celle qu'on pourrait calculer pour un oscillateur à un électron de fréquence correspondant à la raie de résonance. Pour la longueur d'onde $\lambda = 2\,288$ Å, cette durée de vie

$$T_1 = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{3cm_0}{2e^2} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \times 178$$

a pour valeur $2{,}3.10^{-9}$. Or dans des expériences antérieures (1), il avait été trouvé pour la durée de vie de l'atome de cadmium dans l'état ${}^1P_1$ la valeur six fois plus faible $3{,}8.10^{-10}$. Ce nombre avait été en quelque sorte confirmé par les expériences analogues sur le zinc (2) pour la raie de résonance homologue 2 139 Å. Dans ces conditions il y avait peu d'espoir d'obtenir un résultat intéressant dans l'étude du phénomène signalé plus haut.

Il a été toutefois remarqué que la méthode de mesure employée qui étudie la variation du taux de polarisation de la radiation émise dans des conditions particulières d'excitation en fonction du champ magnétique a été réalisée dans les deux cas cadmium et zinc avec des tubes de résonance fermés. Or l'emploi de tels tubes, en principe avantageux (la pression de la vapeur du métal à l'intérieur du tube ne dépendant que de la température de la région la plus froide du tube), s'est montré assez peu satisfaisant dans la pratique lors d'expériences analogues sur la raie de résonance 3 261 Å du cadmium. Il lui avait été préféré pour être assuré de l'évacuation des gaz résiduels émis par la paroi chauffée du tube, l'emploi de tube en liaison constante avec le poste de pompage.

C'est ce qui a été réalisé maintenant malgré l'inconvénient de ne plus savoir aussi exactement à quelle tension de vapeur du métal l'expérience est effectuée. Par comparaison avec ce qui se passe pour la raie de résonance 3 261 Å, les résultats pour être stables exigent une température nettement plus basse. Il ne suffit pas que la tension de vapeur soit assez basse pour que la résonance secondaire ne se produise plus, on doit travailler à une tension encore plus basse. Ainsi une température de 140°, correspondant à une tension de vapeur inférieure à 10^{-5} tor, insuffisante pour que la résonance secondaire se manifeste, est encore trop élevée. Nous avons dû travailler à une température de 110°. Dans ces conditions, on obtient des résultats assez différents de ceux qui avaient été auparavant obtenus. Nous allons donner ceux relatifs à un champ magnétique faible (ne dépassant pas 20 gauss) qui renseignent le mieux sur la durée de vie à l'état excité.

La direction du champ magnétique étant celle de l'observation, le faisceau excitateur lui étant perpendiculaire, polarisé rectilignement, le champ électrique de l'onde étant perpendiculaire à la direction d'observation, la lumière émise par résonance est analysée par un wollaston calé à 45° de la vibration excitatrice. Quand on utilise le mélange naturel des isotopes (à 75 % d'isotopes de spin nucléaire nul), le taux de polarisation p_2 mesuré dans ces conditions doit être proportionnel au champ magnétique H si ce champ est assez faible,

$$p_2 = a\mathrm{H},$$

la quantité a étant liée à la durée moyenne de vie à l'état excité T par la relation

$$a = \frac{e\mathrm{T}}{m_0 c} = 1{,}75.10^7\mathrm{T}.$$

Nos mesures nous donnent, dans les meilleures conditions, pour a la valeur $1{,}95.10^{-2}$, d'où pour T la valeur $1{,}11.10^{-9}$ qui se rapproche de la valeur relative à un oscillateur électronique. Elle n'en est plus que la moitié au lieu d'en être le sixième.

Devant cette situation et en tenant compte des nouvelles conditions expérimentales, il doit être possible de faire une tentative d'observation de la cohérence des vibrations des radiations émises dans les conditions décrites au début de la Note (*).

(1) P. SOLEILLET et J. PLOQUIN, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 368.
(2) M. SPITZER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 696.

(*Laboratoire de Physique Atomique et Moléculaire,*
Collège de France, 11, *place, Marcelin Berthelot, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la résonance stochastique. Théorèmes généraux. La condition dissymétrique.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Théorie de l'interaction de certains systèmes markoviens avec un champ sinusoïdal faible. Une forme nouvelle de résonance peut se manifester (résonance stochastique). Cas de processus comportant les seules transitions $j \to j \pm 1$; une condition dissymétrique doit nécessairement être vérifiée pour qu'ils soient résonnants. Les spectres ultrasonores anormaux des solutions d'acide désoxyribonucléique suggèrent que les molécules de DNA pourraient présenter la résonance stochastique.

Il a été établi récemment, moyennant des hypothèses restrictives, que l'interaction d'un champ sinusoïdal faible avec un milieu contenant des systèmes (molécules) à deux états, est fournie par la densité spectrale $G(\omega)$ de la fonction aléatoire $U(t)$ qui, en l'absence de champ, représente au cours du temps t l'état de l'un des systèmes (supposés tous identiques entre eux). Comme précédemment, on envisage plus particulièrement l'interaction avec un rayonnement mécanique. Le raisonnement n'introduisait pas explicitement de limitation à deux du nombre des états, de sorte que la réussite de la méthode pour le modèle à deux états justifie son application à des systèmes plus complexes.

Une interaction résonnante nouvelle était prévue, dont les caractéristiques seront précisées ici, et qu'on appellera *résonance stochastique*, pour des raisons qui apparaîtront d'elles-mêmes. Cette interaction résonnante était obtenue, pour le modèle simple à deux états, par l'introduction de corrélations entre les durées de vie dans un même état, donc en supposant le système non markovien. Mais il est connu qu'un système peut apparaître comme étant markovien, ou non markovien, selon la finesse de la description. Celle-ci est supposée assez détaillée dans ce qui suit pour que le processus soit markovien.

Le modèle consiste en une suite linéaire (c'est-à-dire dépourvue de ramifications) d'un nombre fini ν d'états j numérotés de 0 à $\nu - 1$. Lorsqu'il s'agit de molécules, les différents états peuvent résulter de l'isomérie de rotation, de l'excitation de niveaux vibrationnels ou électroniques, ou de la propagation par étapes (dont chacune constitue un état) de telles excitations le long d'une chaîne polymérique. La suite des états peut être fermée sur elle-même; dans ce cas, par convention, il existe un $\nu^{\text{ième}}$ état identique à l'état zéro. On suppose que le processus est ergodique, ce qui n'est pas une restriction, puisque seul le régime stationnaire importe ici. On pose

$$\mathbf{Q} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\mathbf{P}(t, t + \Delta t) - \mathbf{I}}{\Delta t},$$

où $\mathbf{P}(t, t + \Delta t)$ représente la matrice de transition relative à l'intervalle de temps très petit Δt, et $\mathbf{I}$ la matrice unité. La fréquence du champ

appliqué ne dépasse pas quelques milliers de mégacycles par seconde, de sorte que le passage à la limite $\Delta t \to 0$ est légitime. Puisque le régime est stationnaire : $\mathbf{P}(t, t+\Delta t) = \mathbf{P}(\Delta t)$, et l'on peut écrire, pour un intervalle de temps fini θ

$$(1) \qquad \mathbf{P}(\theta) = \exp(\mathbf{Q}\theta) = \lim_{n\to\infty}\left[\mathbf{I} + \frac{\theta}{n}\mathbf{Q}\right]^n.$$

On appellera brièvement Π le processus envisagé. On appellera u_j l'énergie du système lorsqu'il est à l'état j, et l'on pose $\mathbf{B} = \mathrm{Diag}(p_j)$, où p_j est la probabilité de l'état j; on pose, en outre, $\mathbf{U} = (u_{jk}) = (u_j . u_k)$. Selon notre méthode [1], le calcul de l'interaction du système avec un champ sinusoïdal faible, obéissant aux conditions précédemment requises [1], se ramène à celui de la fonction de corrélation

$$\Psi(\theta) = \mathrm{Tr}[\mathbf{P}(\theta)\,\mathbf{UB}], \qquad (\theta > 0).$$

1. Théorie générale. — *a.* Lorsque les valeurs propres de **Q** sont toutes distinctes, on diagonalise **Q** par une transformation canonique :

$$\mathbf{R}^{-1}\mathbf{QR} = \Lambda = \mathrm{Diag}(\lambda_j).$$

D'après (1),

$$(2) \qquad \mathbf{P}(\theta) = \mathbf{R}.\mathrm{Diag}\left(\lim_{n\to\infty}\left[1 + \frac{\theta}{n}\lambda_j\right]^n\right).\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{R}.\mathrm{Diag}[\exp(\lambda_j\theta)].\mathbf{R}^{-1}.$$

Les éléments de **R** étant des constantes, réelles si tous les λ_j sont réels, $\Psi(\theta)$ est une somme, dont chaque terme est une exponentielle réelle ou complexe du temps, multipliée par un coefficient constant. Si toutes les valeurs propres de **Q** sont réelles, toutes les exponentielles sont réelles. De plus, U(t) étant normée à zéro [1], Ψ ne contient pas de terme constant. Chaque exponentielle réelle fournit dans G(ω), qui est la transformée de Fourier de Ψ(θ), un terme de relaxation de Debye, tandis que chaque couple d'exponentielles complexes conjuguées fournit un terme de résonance, ainsi qu'on peut le vérifier aisément.

b. Lorsque les valeurs propres de **Q** ne sont pas toutes distinctes, on met **Q** sous la forme réduite de Jordan. Les deux classes de termes, relaxants et résonnants, existent toujours, mais l'expression de G(ω) est plus compliquée; ainsi, à chaque valeur propre de **Q** de multiplicité m, correspond dans G(ω) une somme de termes dont les dénominateurs sont une puissance s de celui qui fournirait la même valeur propre si elle était simple, avec $1 \leq s \leq m$.

Il est naturel d'appeler *résonnant* un processus Π tel que G(ω) contienne au moins un terme de résonance. Lorsque G(ω) ne contient que des termes de relaxation (provenant éventuellement de valeurs propres réelles multiples de **Q**), le processus sera dit *relaxant*. On voit qu'un processus Π est soit relaxant, soit résonnant. De plus, ce qui précède établit le

Théorème 1. — *Un processus* Π *dont la matrice* **Q** *n'a que des valeurs propres réelles est relaxant.*

2. Les processus $\Pi_{\pm 1}$. — On appellera ainsi des processus Π ne comportant que les transitions $j \to j \pm 1$. Soient q_{jk} les éléments de la matrice **Q**, étant entendu que $q_{\nu-1,0}$ s'écrit $q_{\nu-1,\nu}$ et que $q_{0,\nu-1}$ s'écrit $q_{\nu,\nu-1}$. De façon précise, on dira qu'un processus Π est $\Pi_{\pm 1}$, si $q_{jk} = 0$ lorsque $|k - j| > 1$ et si, de plus, tous les autres éléments sont différents de zéro, sauf éventuellement deux éléments $q_{j,j+1}$ et $q_{j+1,j}$; moyennant un numérotage adéquat des états, ce dernier couple comprendra les éléments $q_{\nu-1,\nu}$ et $q_{\nu,\nu-1}$. Lorsque l'un au moins des $q_{\nu-1,\nu}$ et $q_{\nu,\nu-1}$ est $\neq 0$, on dira que le processus est *fermé*. Lorsque $q_{\nu-1,\nu} = q_{\nu,\nu-1} = 0$, on dira que le processus est *ouvert*. On dira, de plus, que le processus est *symétrique* lorsque :

$$\prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j,j+1} = \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j+1,j}, \tag{3}$$

et *dissymétrique* lorsque

$$\prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j,j+1} \neq \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j+1,j}. \tag{4}$$

Le fait qu'un processus soit dissymétrique n'empêche pas les nombres d'occupation des états d'être constants au cours du temps. Simplement, la probabilité du cycle $0, 1, \ldots, \nu - 1, 0$, est différente de celle du cycle $0, \nu - 1, \ldots, 1, 0$.

Théorème 2. — *Tout processus $\Pi_{\pm 1}$ ouvert est relaxant.*

Théorème 3. — *Tout processus $\Pi_{\pm 1}$ fermé et symétrique est relaxant.*

Les deux théorèmes se démontrent en même temps. La transformation canonique $\mathbf{D}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{D} = \mathbf{C}$, où $\mathbf{D} = \mathrm{Diag}(d_j)$, avec

$$d_j = \frac{(q_{10} \cdot q_{21} \cdots q_{j,j-1})^{\frac{1}{2}}}{(q_{01} \cdot q_{12} \cdots q_{j-1,j})^{\frac{1}{2}}}, \qquad d_0 = 1,$$

fournit en effet, dans les conditions des deux énoncés, une matrice **C** qui est réelle et symétrique et dont les valeurs propres sont, par suite, toutes réelles. Lorsque le processus est ouvert, le caractère symétrique de **C** est assuré, quelles que soient les valeurs des $q_{01}, \ldots, q_{\nu-2,\nu-1}$ et $q_{10}, \ldots, q_{\nu-1,\nu-2}$ (qui sont réels et ≥ 0, en tant qu'éléments de la matrice **Q** et $\neq 0$ par définition du processus $\Pi_{\pm 1}$); lorsque le processus est fermé, la symétrie de **C** résulte de la condition (3). Dès lors, le théorème 1 entraîne les théorèmes 2 et 3.

En résumé, pour qu'un processus $\Pi_{\pm 1}$ soit résonnant, il est nécessaire qu'il soit fermé et qu'il vérifie la condition (4). J'ai poussé jusqu'au bout le calcul de certains systèmes résonnants, sur lesquels je reviendrai prochainement. Indiquons, dès à présent, que la résonance stochastique est susceptible d'apparaître à des fréquences plus petites que la classique résonance harmonique; rappelons, d'autre part, que, précisément, les anomalies

d'absorption ultrasonore qui sont à l'origine des présentes recherches, se manifestent aux environs de 1 Mc/s pour divers polymères ([2]), aux environs de 10 Mc/s pour l'acide désoxyribonucléique (DNA) ([3]), c'est-à-dire à des fréquences trop petites, semble-t-il, pour être expliquées par une résonance classique.

DISCUSSION. — Le modèle précédent ne conduit à la résonance d'une macromolécule que si l'on admet l'existence de cycles qu'une perturbation de faible énergie ($\sim kT$) parcourrait préférentiellement dans un sens. Nous envisagerons le cas du DNA parce que, d'une part, l'anomalie à 10 Mc/s présente nettement la forme d'une bande de résonance et que, d'autre part, la structure (dissymétrique) remarquable de cette molécule fournit des possibilités particulières de parcours cycliques. On peut imaginer, par exemple, qu'une perturbation, qui pourrait se manifester par l'apparition d'un dipôle, mais dont la nature devra être précisée, se propage le long de l'un des brins de la double hélice, puis soit transférée à l'autre brin, pour s'y propager en sens inverse, puisque les deux brins sont antiparallèles.

Naturellement, l'existence d'un processus stochastique résonnant dans les molécules de DNA devra trouver des confirmations avant qu'il ne devienne possible d'affirmer que les spectres ultrasonores de leur solution sont une manifestation de cette nouvelle forme de résonance. Mais il est frappant, que pour interpréter des expériences concernant le DNA, qui joue en Biologie le rôle qu'on connaît, il apparaisse une condition dissymétrique, dont la nature est, d'ailleurs, non plus seulement géométrique, mais *probabiliste* et *dynamique*. Dès lors, on peut se demander si la condition (4) n'intervient pas dans les processus biologiques.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) R. CERF, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4241.

([2]) R. CERF, R. ZANA et S. CANDAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681, ainsi que les publications ultérieures, notamment : S. CANDAU, *Thèses*; *Ann. Physique*, 9, 1964, p. 271; R. ZANA, *Thèses*; *J. Chim. Phys.* (à paraître).

([3]) R. LITZLER et R. CERF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3387.

(*Laboratoire d'Acoustique moléculaire,*
3, *rue de l'Université*
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Bandes du premier harmonique de vibration-rotation de* HCl *et de* HBr *purs dans les phases denses.* Note (*) de MM. **Parviz Khatibi** et **Haï Vu**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des bandes du premier harmonique de vibration-rotation des hydracides HCl et HBr à l'état pur a été faite seulement dans les phases gazeuse et liquide. Les phases solides n'ont pas été étudiées, à cause de l'opacité des échantillons solides, dont l'épaisseur doit être au moins de l'ordre du millimètre, étant donné la faible intensité des bandes harmoniques.

La technique de solidification par compression, déjà décrite dans des articles précédents ([1]), nous a permis de résoudre ce problème et d'obtenir des échantillons solides de HCl et de HBr de 1 à 20 mm d'épaisseur, dont la transparence, dans le proche infrarouge, quoique médiocre, reste suffisante pour nous permettre d'enregistrer des spectres moyennant des fentes relativement larges. Les résultats expérimentaux que nous allons présenter concernent le profil et l'intensité des bandes du premier harmonique de HCl et de HBr dans les phases liquide, solide cubique et solide orthorhombique.

Nous employons dans ces études deux spectromètres Perkin-Elmer, l'un du type 112 G à prisme et réseau (300 t/mm), l'autre du type 112 C à prisme. Les bombes haute pression sont du type traditionnel et munies de fenêtres de saphir; elles peuvent être utilisées entre + 200 et — 196°C et résistent jusqu'à 2 000 atm. L'admission du gaz dans la bombe se fait à une température inférieure à 0°C et à une pression comprise entre 25 et 50 atm. Le gaz se liquéfie alors dans la bombe. Le solide cubique s'obtient généralement vers — 80°C pour HCl (au lieu de — 112°C dans les conditions normales) et — 70°C pour HBr (au lieu de — 88,5°C), moyennant une pression de 1500 à 1800 atm du même gaz. On parvient au solide orthorhombique en remplissant le cryostat d'azote liquide (— 196°C). Le point de transition de phase cubique $\rightleftharpoons$ orthorhombique se trouve aux environs de — 175°C pour HCl et — 184°C pour HBr.

La figure 1 est relative à l'acide chlorhydrique pur. On trouve, de bas en haut de la figure, les spectres des phases : gazeuse (les traits schématisent les raies de rotation), liquide (—10°C, 50 atm), solide cubique β (— 150°C, 1800 atm) et solide orthorhombique α (— 196°C, 1800 atm). La courbe en traits interrompus correspond à une forte épaisseur (2,6 mm contre 1 mm environ pour les spectres en traits pleins) permettant d'étudier les composantes faibles. Ces spectres ont été enregistrés avec une largeur spectrale équivalente de la fente allant de 0,5 cm^{-1} (phase liquide) à 2 cm^{-1} (pour les phases solides). On peut remarquer que, dans la phase liquide, la bande est très large avec un maximum très

déplacé (— 99 cm^{-1}) par rapport à ν_0 du gaz. Un épaulement existe du côté haute fréquence de la bande dans le voisinage de 5 700 cm^{-1}. Le passage liquide-solide cubique ne s'accompagne d'aucun changement de profil notable à part un déplacement plus accusé (— 139 cm^{-1}) du sommet de la bande.

La phase orthorhombique est la plus intéressante. Le changement de la structure cristalline qui passe d'une phase désordonnée à une phase ordonnée s'accompagne d'une décomposition de la bande en plusieurs composantes s'étalant sur 650 cm^{-1} :

— 2 structures très intenses à 5 313 et 5 466 cm^{-1};

— 3 structures moyennes à 5 507 cm^{-1} (épaulement), 5 625 et 5 795 cm^{-1};

— 3 structures faibles à 5140, 5 225 et 5 263 cm^{-1}.

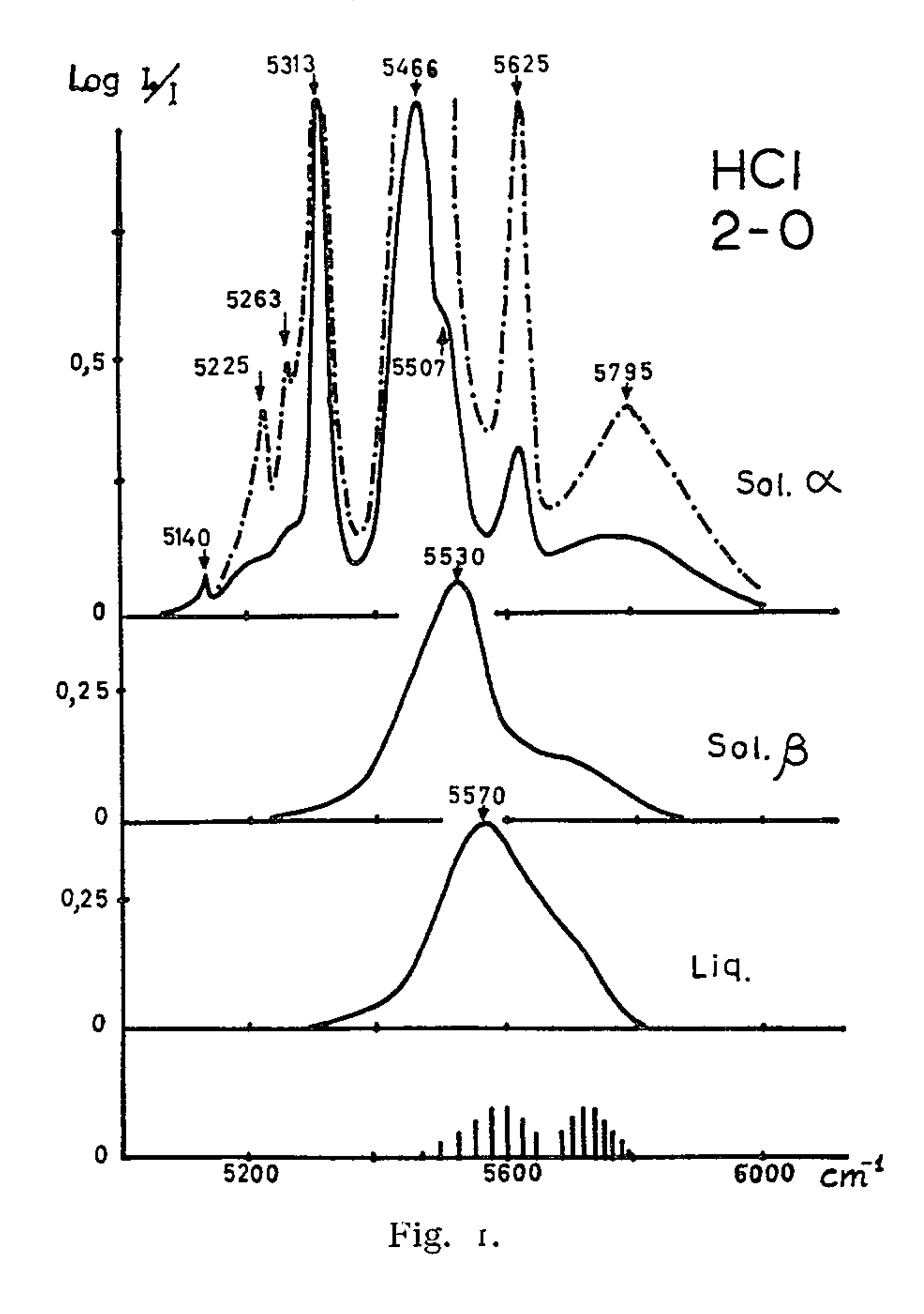


Fig. 1.

L'existence de toutes ces structures, même les plus faibles, est hors de doute, car elles n'apparaissent que dans la phase orthorhombique.

La figure 2 correspond à l'acide bromhydrique pur avec, de bas en haut de la figure, les spectres des phases gazeuse, liquide (— 45°C, 35 atm), solide cubique β (— 80°C, 1500 atm) et solide orthorhombique α (— 196°C, 1500 atm). La courbe en traits interrompus correspond à une épaisseur plus faible (quelques dixièmes de millimètre) pour étudier les composantes

intenses. Ici encore, on observe, dans les phases liquide et cubique, un très fort déplacement de fréquence du sommet de la bande (— 184 et — 208 cm^{-1} respectivement), ainsi que l'existence d'un net épaulement vers 4 965 et 4 930 cm^{-1} respectivement. Le spectre de la phase orthorhombique, très différent de celui de HCl, présente une structure très intense à 4 705 cm^{-1} et trois structures moyennes à 4 630, 4 770 et 4 850 cm^{-1} ainsi qu'un faible épaulement vers 4 880 cm^{-1}.

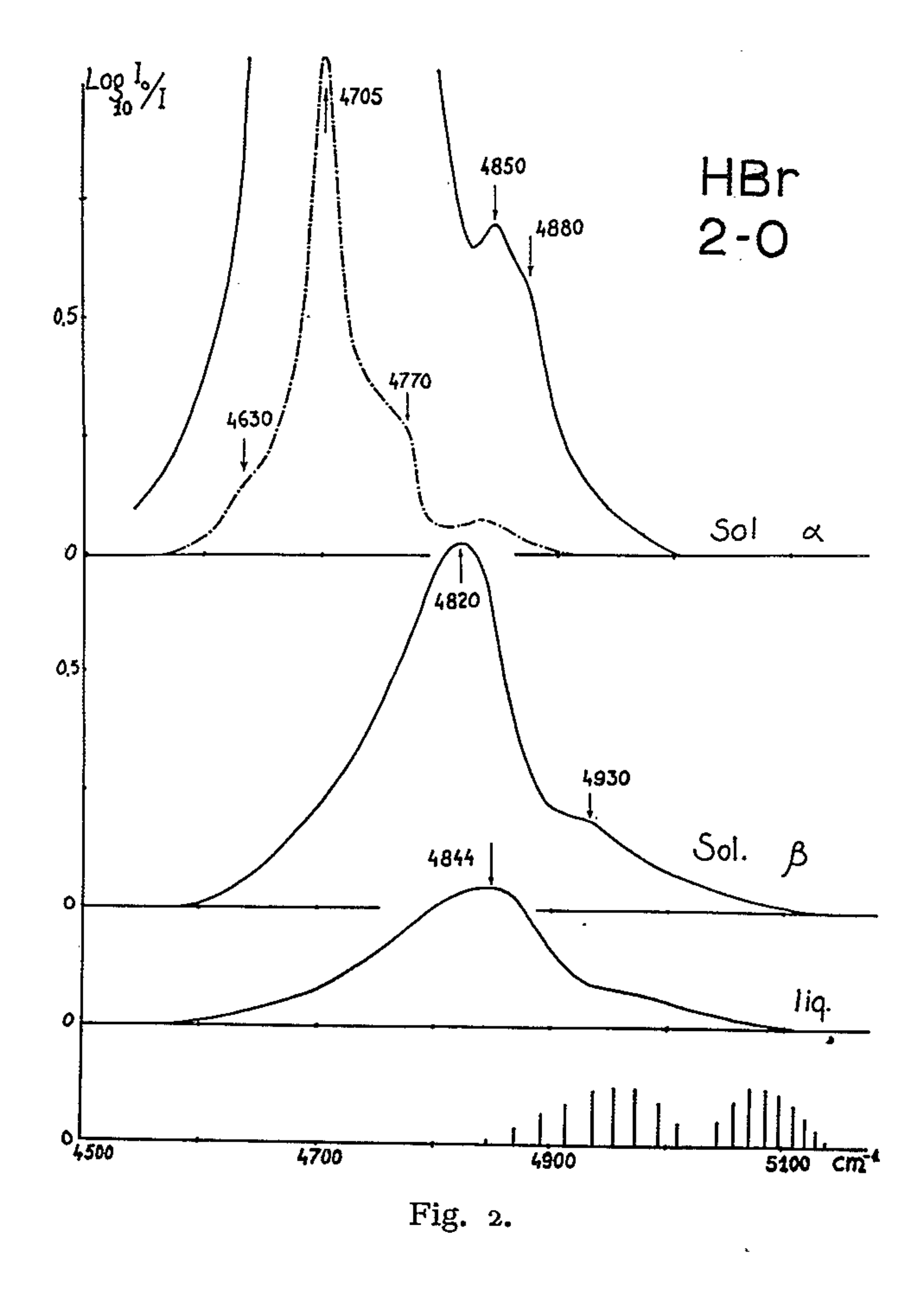


Fig. 2.

L'intensité intégrée I de ces bandes, rapportée à l'unité de longueur d'absorption (cm) et à l'unité de densité relative (amagat), est donnée sur le tableau suivant :

	I (cm^{-2}.am^{-1}). HCl.		HBr.	
Phase gazeuse (²)........	3,7 ± 0,3	(25°C)	0,7 ± 0,3	(25°C)
Phase liquide..........	3,4 ± 0,3	(—50°C)	3,2 ± 0,3	(—50°C)
Phase cubique..........	5,5 ± 0,5	(—150°C)	6,7 ± 1	(—135°C)
Phase orthorhombique...	7,4 ± 1	(—196°C)	25 ± 5	(—196°C)

L'erreur relative est estimée comprise entre 10 et 20 % pour le cas le plus défavorable. Les deux principales sources d'erreur sont, d'une part

une certaine dérive du spectre de fond (spectre de la cuve vide) dans les phases denses et, d'autre part, le manque de connaissance de la densité relative de HCl et de HBr en fonction de la température et de la pression.

Nous venons de voir que les spectres des phases liquide et solide cubique des deux molécules d'hydracides, à cause de leur profil monotone, ne présentent aucune particularité frappante, à part le fort déplacement en fréquence du maximum et la présence d'un épaulement. L'étude des déplacements de fréquence des bandes harmoniques et fondamentales a déjà fait l'objet d'une publication précécente ([3]). Quant à l'épaulement de la bande, il peut être dû à la fois :

a. A une transition simultanée où deux molécules exécutent simultanément chacune une transition fondamentale. D'après les fréquences des bandes observées avec les mêmes conditions physiques dans le fondamental, les transitions simultanées correspondantes sont attendues vers 4 940 et 4 924 cm^{-1} pour HBr liquide et HBr cubique, vers 5 600 et 5 550 cm^{-1} pour HCl liquide et HCl cubique.

b. A des combinaisons des fréquences de vibration (harmonique ou de transition simultanée) avec des fréquences de libration et de translation : des bandes librationnelles et translationnelles ont été observées récemment dans l'infrarouge lointain dans les spectres de HCl et de HBr à + 40°C (phase liquide) ([4]) et à — 196°C (phase solide) ([5]).

Les bandes observées seraient donc, en fait, la superposition d'une bande harmonique et d'une bande de transition simultanée, chacune de ces bandes pouvant comporter des structures librationnelles et translationnelles. Dans la phase orthorhombique, les structures sont mieux résolues et plusieurs de ces composantes deviennent apparentes, ce qui explique la complexité du spectre observé, complexité qui contraste avec la relative simplicité des bandes de la même phase observée dans le fondamental (deux composantes).

Cependant, au stade actuel de nos investigations, il nous paraît prématuré d'entreprendre l'interprétation de toutes ces structures.

L'étude est actuellement en cours à la fois dans la région du fondamental et du premier harmonique, sur les corps purs et sur les solutions HCl + HBr à différentes concentrations relatives. Des résultats préliminaires mettent déjà en évidence l'importance des transitions simultanées et nous espérons pouvoir apporter prochainement quelques éclaircissements sur la nature de ces structures.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) H. Vu, Mr. Atwood et B. Vodar, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2671.
([2]) S. S. Penner et D. Weber, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 649.
([3]) H. Vu, F. Schuller, Mr. Atwood, B. Oksengorn et B. Vodar, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 263.
([4]) Ph. Marteau, J. Bonnemain et H. Vu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3583.
([5]) A. Anderson, H. A. Gebbie et Sh. Walmsley, *Mol. Phys.*, 7, 1964, p. 401.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGÉNIE. — *Nouveaux aspects de la nucléation et de la croissance épitaxique du chlorure de sodium sur mica étudiées au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Claude Sella** et **Georges Deicha**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Dans le cadre de leurs études (1), des effets du déséquilibre cristallogénétique à l'échelle d'observation du microscope électronique, les auteurs ont examiné un exemple d'épitaxie réputé difficile. Les différents types d'orientations possibles sont liés au degré de sursaturation. La nucléation orientée peut être obtenue avec une très grande régularité, mais elle est très sensible aux gradients des sursaturations.

L'étude expérimentale de l'orientation épitaxique de sels déposés à partir de solutions aqueuses sur des faces de clivage de minéraux a joué un rôle déterminant pour la compréhension de la nucléation cristalline hétérogène. Les halogénures alcalins déposés sur des lamelles de clivage de micas ont fourni des exemples particulièrement bien analysés du point de vue cristallographique. Paradoxalement, les essais effectués avec le chlorure de sodium ont, depuis plus d'un siècle, mené plus souvent à des échecs qu'à des réussites. Parmi celles-ci, la première en date semble avoir été, en 1917, celle de Kalb (2). L'orientation de NaCl (halite) sur le mica muscovite signalée par cet auteur appartient au mode classique : accolement d'une face de l'octaèdre du sel sur la surface de clivage du mica. Cependant, les résultats publiés par Kalb n'ayant pas la netteté de ceux obtenus dans le cas plus favorable de l'épitaxie de l'iodure de potassium, la réalité même de l'orientation de NaCl sur mica avait été contestée.

Les difficultés rencontrées dans la réalisation de cette épitaxie sont de deux ordres :

1° *Cristallographiques*, en raison de l'écart entre les paramètres des mailles planes simples du support et du cristal déposé, écart spécialement souligné par Royer (3).

On sait en effet que dans le cas présent, les ions K^+ situés dans le plan de clivage du mica où ils occupent les nœuds d'un réseau hexagonal sont distants de 5,18 Å alors que les ions Cl^- dans le plan d'accolement (111) de NaCl sont distants de 3,98 Å. L'écart atteint 23 % et dépasse largement la limite de 14 % tolérée par la règle de concordance réticulaire.

2° *Cristallogénétiques*, du fait que la nécessité d'un certain degré de sursaturation pour l'obtention des orientations mutuelles, était méconnue, jusqu'à il y a une vingtaine d'années (4).

D'autre part, dans la pratique expérimentale, la mise en évidence d'une orientation mutuelle est fortement gênée par la présence de cristaux non orientés : ceux-ci proviennent, soit de germes préexistants dans la solution avant sa mise en contact avec le support cristallin, soit de ceux qui se forment au cours de l'expérience, au sein même de la solution ou à sa surface. Ces germes ont un double effet perturbateur :

a. ils s'opposent à la réalisation de la sursaturation suffisante pour permettre une nucléation épitaxique;

b. ils peuvent masquer par le désordre de leur fixation secondaire le caractère orienté d'un dépôt primaire.

Trop souvent, le degré de perfection d'une épitaxie est jugé sur un comptage permettant d'établir le pourcentage des cristaux orientés. De telles statistiques donnent des résultats essentiellement variables suivant l'efficacité des précautions prises pour limiter la prolifération des germes parasites. Malgré les progrès déjà enregistrés en cette matière ([5]),

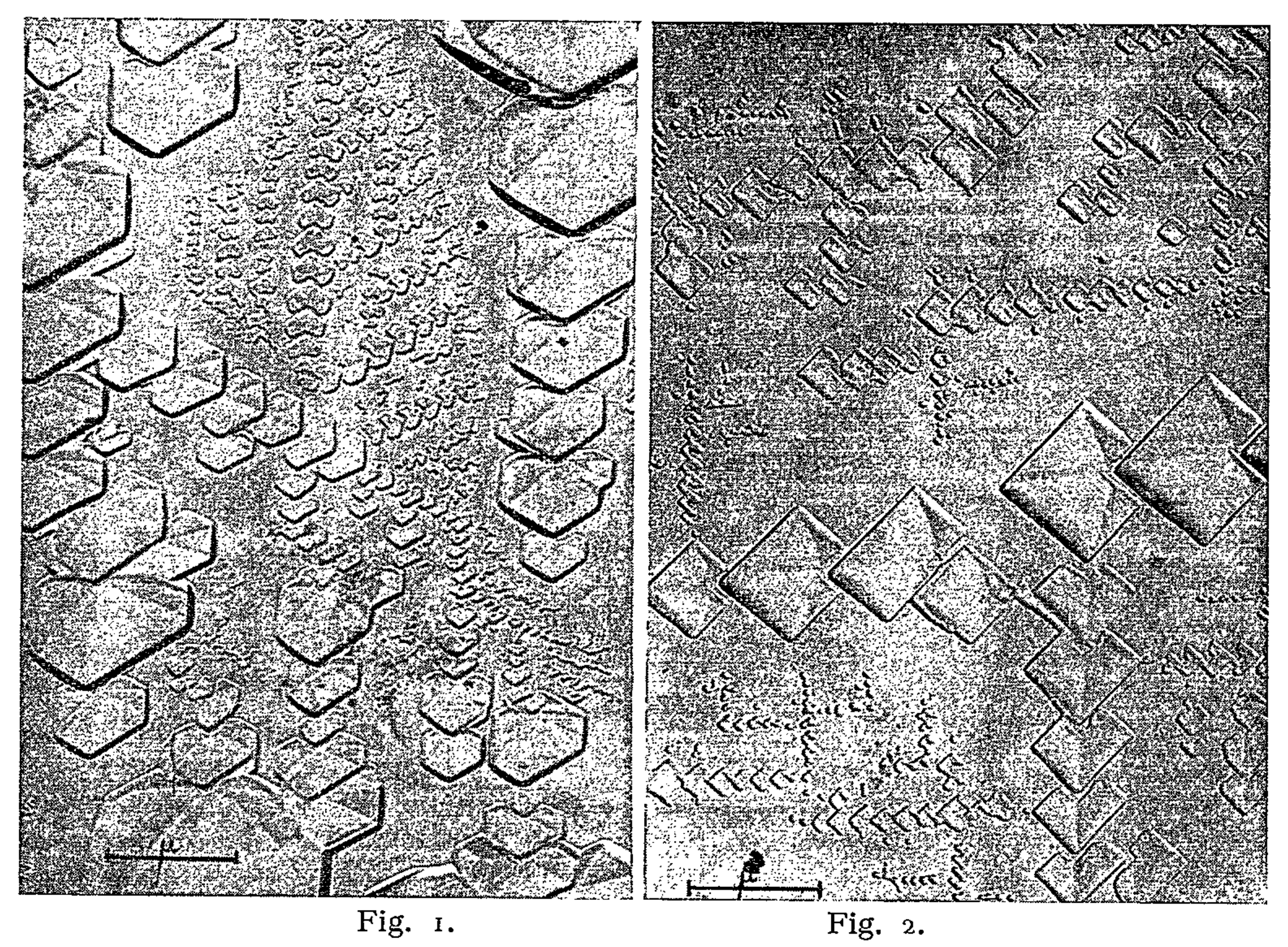


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Épitaxie suivant le mode classique : faces de l'octaèdre de NaCl accolées au plan de clivage du mica.

Fig, 2. — Épitaxie de NaCl orienté sur mica suivant les faces du cube.

les essais courants examinés au microscope optique montrent que, dans les limites d'une lamelle de quelques centimètres carrés, les résultats observés varient notablement du fait de l'intervention des gradients de concentration et même de température.

Un fait constant d'observation montre que l'épitaxie est d'autant plus nette que les cristaux orientés sont petits. Il était donc naturel d'essayer d'aborder l'étude des premiers stades de la nucléation et de la croissance épitaxiques en utilisant la microscopie électronique, qui ouvre dans ce domaine des perspectives particulièrement intéressantes, en permettant une détermination précise de l'orientation et de la morphologie des germes submicroscopiques.

L'exemple de l'épitaxie du chlorure de sodium sur mica est particulièrement démonstratif. Les croissances ont été effectuées à partir de solutions débarrassées de tout germe par filtration, puis par dilution à l'eau pure pour dissoudre les derniers germes qu'elles peuvent contenir en suspension. Les supports sont des clivages frais de mica muscovite. La croissance s'effectue à l'abri des poussières atmosphériques de façon à pouvoir réaliser, en contrôlant l'évaporation de la solution, une sursaturation favorable à la nucléation épitaxique.

Dans ces conditions, on constate que, dans les limites de plages allant de quelques centaines de microns à quelques millimètres, les cristaux sont pratiquement tous orientés suivant la même loi cristallographique. La figure 1 donne une idée de la perfection et de l'homogénéité de l'épitaxie qui peut être obtenue sur cet exemple réputé difficile.

L'extrême sensibilité de la nucléation épitaxique aux gradients de concentration et de température est attestée par le fait que les plages présentant l'orientation parallèle classique (suivant les faces de l'octaèdre) voisinent souvent avec des plages présentant un mode d'orientation différent (suivant les faces du cube). La figure 2 montre que ce mode de croissance, moins connu et nécessitant un déséquilibre cristallogénétique plus poussé, peut fournir des plages étendues comportant des centaines de cristaux orientés d'une façon très homogène et très régulière suivant ce type d'épitaxie. A ce propos, il convient de rappeler que ce second mode d'orientation des halogénures alcalins, par accolement des faces du cube sur les clivages du mica, peut donner, en raison de la symétrie pseudohexagonale du support, au moins trois orientations possibles pour un même type d'épitaxie ([6]). Dans le cas mieux connu de l'épitaxie du chlorure de potassium sur mica, chacun des deux modes (suivant les faces de l'octaèdre et suivant les faces du cube) est représenté par deux types d'épitaxie, ce qui donne au total huit orientations différentes ([7]).

Le faciès cubique très régulier des cristaux (*fig.* 2) peut devenir moins géométrique quand le déséquilibre cristallogénétique s'accentue. La nucléation reste très régulière, mais les cristaux présentent des arêtes courbes formées souvent d'une succession de micromarches rectangulaires. Cette régularité dans la nucléation permet d'expliquer la formation d'édifices épitaxiques à caractère dendritique ou arborescent. Chaque germe perturbe le champ des gradients physicochimiques du milieu générateur, déterminant ainsi la distance à laquelle un germe nouveau peut s'implanter et, par là-même, la finesse et la régularité de l'édifice cristallin.

La microscopie électronique se révèle être dans ce domaine de recherches un moyen d'investigation indispensable pour mieux relier les observations macroscopiques à leurs interprétations à l'échelle des structures moléculaires et atomiques.

L'exemple considéré illustre clairement l'influence du degré de déséquilibre cristallogénétique sur la latitude d'approximation des réseaux cristallins épitaxiques et sur l'orientation et la morphologie des édifices submicroscopiques.

Un certain nombre d'autres exemples, soit à partir de solutions pures soit par croissance orientée simultanée de plusieurs espèces cristallines sont en cours d'étude pour essayer de mieux saisir les relations cristallogénétiques entre mâcles, épitaxie et croissance d'édifices cristallins hétérogènes.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) C. Sella et G. Deicha, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 975; *J. Microscopie*, 2, 1963 p. 283.

(2) G. Kalb, *Zentralblatt Min.*, 1917, p. 145.

(3) L. Royer, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 51, 1929, p. 7.

(4) G. Deicha, *Bull, Soc. Fr. Minér.*, 70, 1947, p. 177.

(5) H. Seifert, *Epitaxy*, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, p. 318-383, The Chicago University Press, 1953.

(6) G. Deicha, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1155.

(7) G. Deicha, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 70, 1947, p. 318.

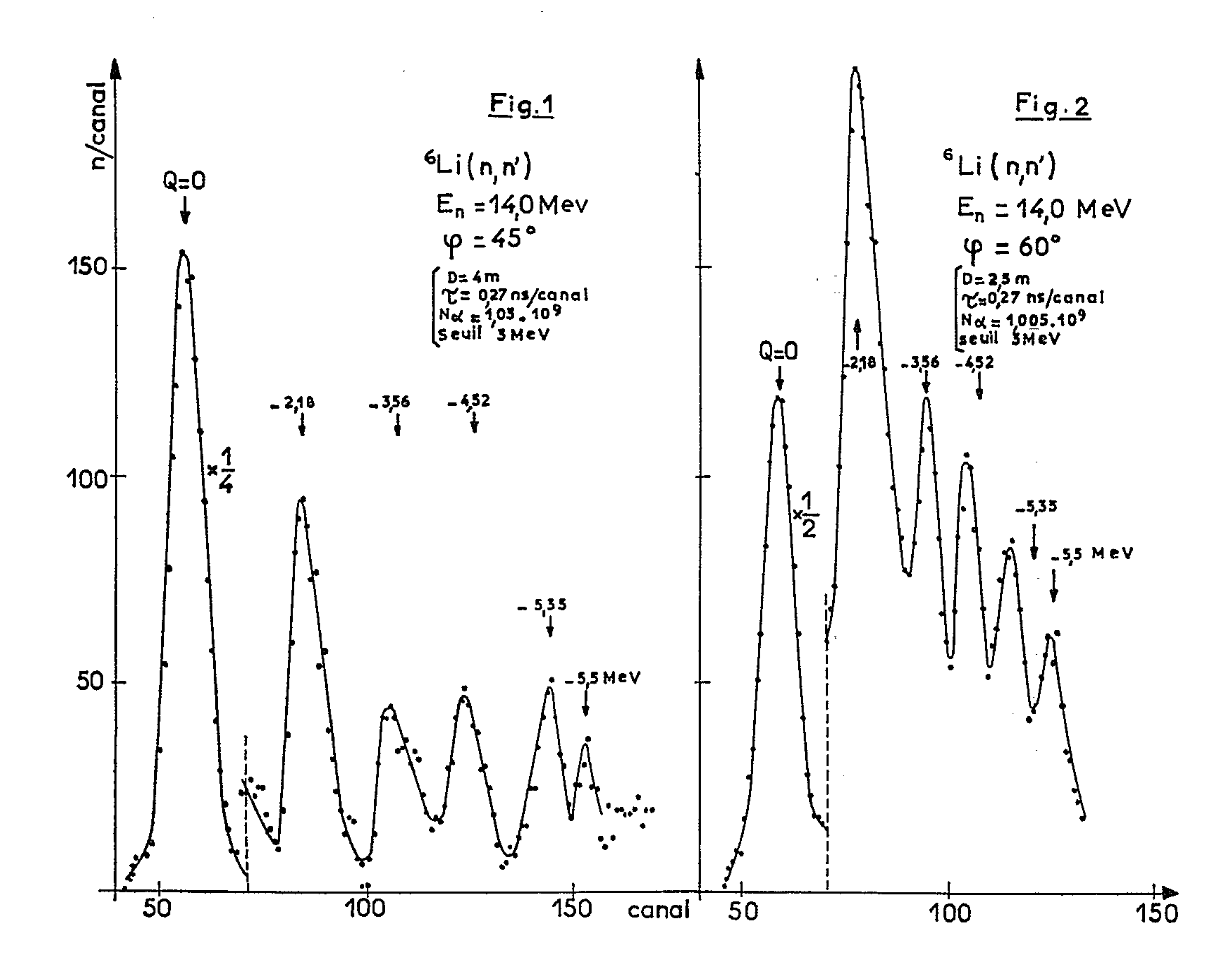
(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques,*
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise)
et *Laboratoire de Géologie appliquée,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitation des premiers niveaux du* ^{6}Li *par des neutrons de* 14 MeV. Note (*) de MM. **Fernand Merchez**, **Nguyen Van Sen**, **Victor Regis** et **Robert Bouchez**, transmise par M. Louis Néel.

On a mis en évidence par diffusion ^{6}Li (*n*, *n'*), outre le premier niveau de 2,18 MeV, les niveaux 0^{+}(3,56 MeV) et 2^{+}(4,52 MeV), à l'aide d'un spectromètre par temps-de-vol (résolution totale : 1,3 ns à 1 m). Les sections efficaces différentielles, élastique et pour le premier niveau (2,18 MeV), ont été mesurées de 15 à 150° (L) et corrigées de la diffusion multiple.

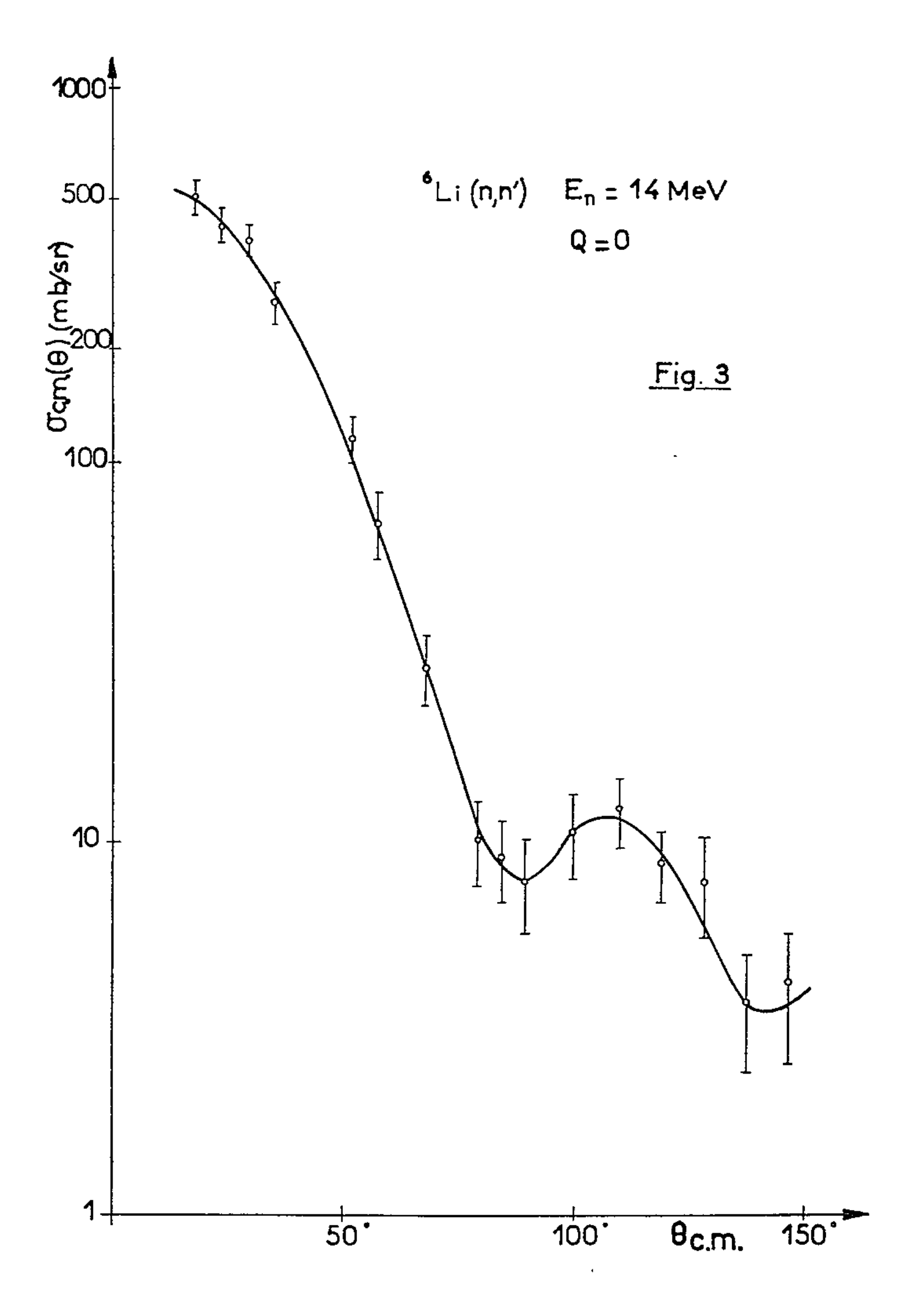
1. L'excitation du ^{6}Li par des neutrons de 14 MeV a été étudiée par le groupe de Livermore (1) puis plus récemment à Los Alamos (2), mettant en évidence le premier niveau de 2,18 MeV.

2. Utilisant le dispositif expérimental mis au point à Grenoble qui a permis d'observer (3) par diffusion (*n*, *n'*) le niveau 0^{+} de 7,65 MeV du ^{12}C, on a réussi à observer les cinq premiers niveaux (2,18, 3,56, 4,52, 5,35 et $\simeq$ 5,5 MeV) avec une base-de-vol variant de 1,5 à 3 m, la résolution totale α-n à 1 m dans le faisceau direct étant environ 1,3 ns pour un seuil-neutron de 3 MeV. L'efficacité mesurée par la méthode du diffu-



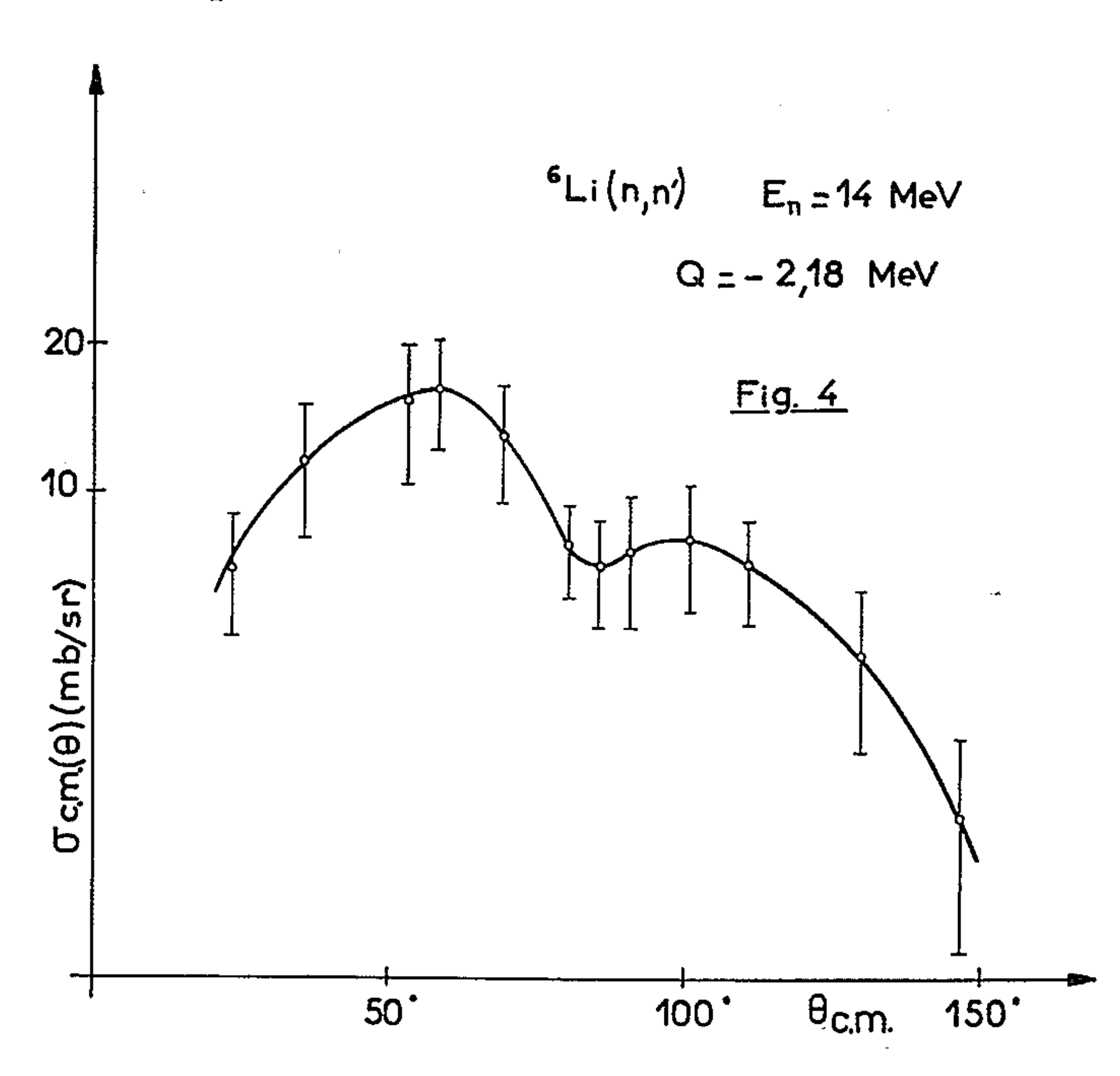
seur hydrogéné, en double et triple coïncidences, est en accord avec la courbe théorique (seuil : 3 MeV).

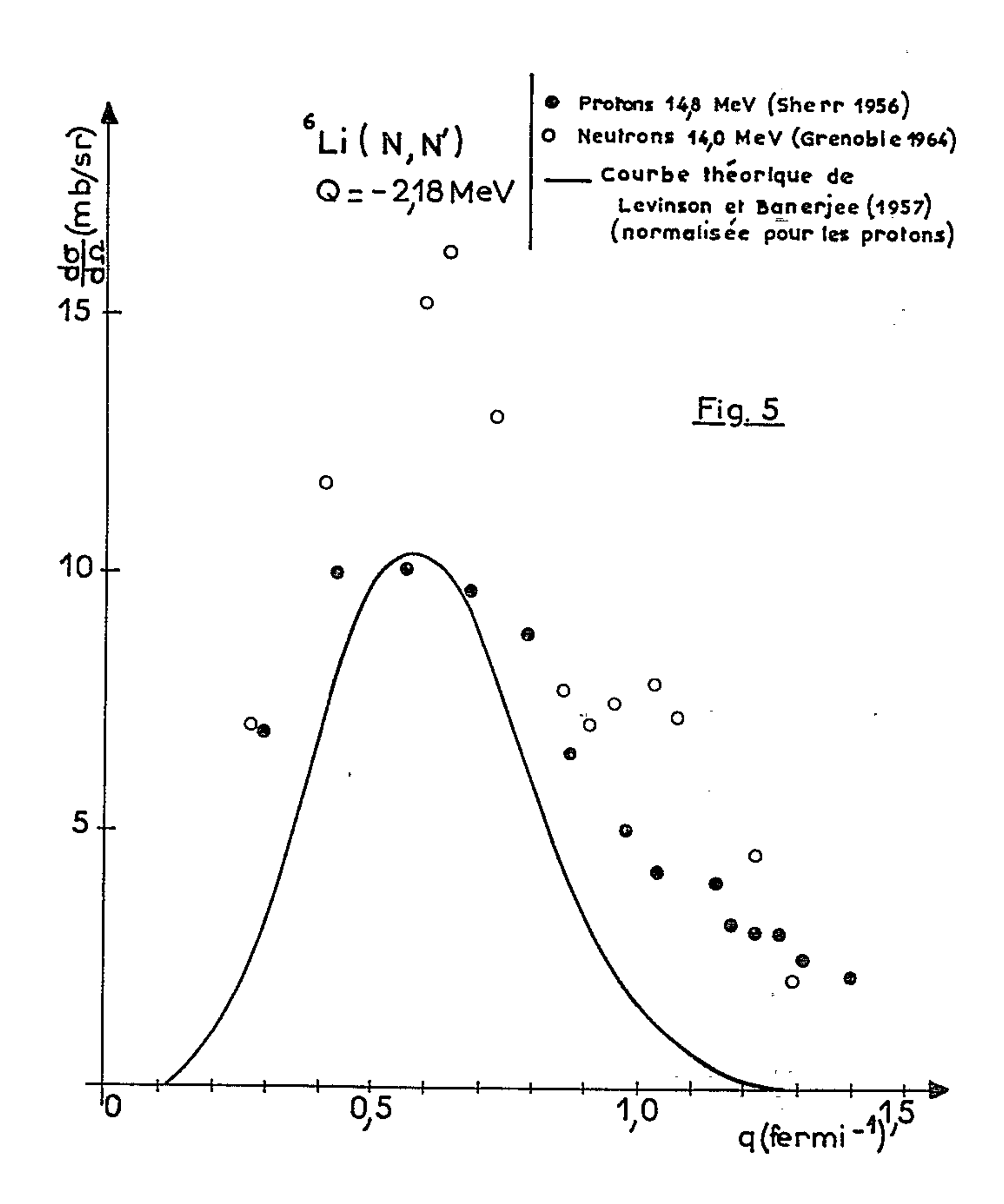
La mesure a été faite avec un diffuseur cylindrique (Ø = 5 cm, L = 6,2 cm) de ^{6}Li dont la transmission (67 %) est un compromis entre la durée de la mesure et la diffusion multiple. Le spectre pour chaque angle a été obtenu par mesures alternées avec et sans cible; le taux de comptage étant maintenu constant à 10^4 n/s et pour chaque angle le nombre de neutrons reçus par le diffuseur étant environ 10^9.



Les résultats expérimentaux (*fig.* 1 et 2) montrent que pour chaque spectre le premier niveau de 2,18 MeV est séparé du pic élastique. En outre la résolution, la distance de vol et le bruit de fond ont permis de mettre en évidence l'excitation des niveaux de 3,56, 4,52, 5,35 et 5,5 MeV; pour la plupart des angles il a été possible de mesurer la contribution de chaque niveau.

Les sections efficaces différentielles (*fig.* 3 et 4), élastique et du premier niveau, ont été corrigées de la diffusion multiple, de l'absorption et de la résolution angulaire par une méthode de Monte Carlo.





Les sections efficaces totales obtenues par intégration ont été comparées avec les résultats antérieurs :

	Wong [1].	Armstrong [2].	Grenoble.
σ_{el} (mb)........	(*a*) 824	(*b*) 883 ± 95	850 ± 90
$\sigma_{2,18}$ (mb).......	(*a*) ≈ 45	(*b*) 35 ± 10	100 ± 25

(*a*) Intégration par Armstrong [2].
(*b*) Résultats non corrigés de la diffusion multiple.

La distribution angulaire correspondant au niveau de 2,18 MeV indique un maximum prononcé vers 60°, ce qui correspond bien à un transfert $\Delta l = 2$ du moment angulaire ($^3S_1 \rightarrow {}^3D_3$). L'allure de la courbe est analogue à celle de Sherr [4] obtenue avec des protons de 14,8 MeV, indiquée sur la figure 5, $\sigma(\theta)$ étant donnée en fonction du transfert q d'impulsion. Toutes deux ont un second maximum vers 100°, ce que la distribution angulaire théorique de Levinson et Banerjee [5] ne montre pas. Notons que la distribution angulaire pour le niveau de 3,56 MeV (S_0) est maximale vers les faibles angles tandis que pour le niveau de 4,52 MeV (D_2) la forme semble identique à celle de 2,18 MeV (D_3) en accord avec la structure D analogue des deux niveaux, et différente de celle S du 3,56 MeV. Enfin, on a observé le niveau étroit de 5,35 MeV situé sur la montée d'un pic plus large dont le maximum semble indiquer une énergie de l'ordre de 5,8 MeV supérieure à celle admise [6] 5,5 MeV pour le niveau large $^3D_1$.

(*) Séance du 8 mars 1965.

[1] C. Wong, J. D. Anderson et M. P. Nakada, *Nuclear Physics*, 33, 1962, p. 680.
[2] A. H. Armstrong, J. Gammel, L. Rosen et G. M. Frye Jr., *Nuclear Physics*, 52, 1964, p. 505.
[3] R. Bouchez, J. Duclos, P. Perrin, I. Szabo et R. Van Zurk, *J. Phys.* 24, 1963, p. 809.
[4] R. Sherr. W. F. Hornyak et H. Yoshiki, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 1956, p. 231.
[5] C. A. Levinson et M. K. Banerjee, *Ann. Physics*, 2, 1957, p. 471.
[6] E. W. Hamburger et J. R. Cameron, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 781.

(*Laboratoire de Physique nucléaire
Faculté des Sciences et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Spectre γ de haute énergie émis au cours de la transmutation du tungstène 187 en rhénium 187, obtenu à l'aide d'un détecteur au germanium compensé au lithium.* Note (*) de Mme **Claire Sébille**, MM. **François Widemann**, **Roland Henck**, **Lucien Stab** et **Paul Siffert**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude à l'aide d'une jonction au germanium compensé au lithium du spectre γ direct de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$. Deux transitions nouvelles correspondant à la désexcitation d'un même niveau de 880 ± 1 keV ont pu être mises en évidence. On propose d'interpréter ce niveau comme une excitation vibrationnelle 9/2 + de l'état fondamental.

Les énergies et les intensités des rayonnements γ émis lors de la désexcitation de ^{187}Re, ont été mesurées à l'aide d'un détecteur n-i-p au germanium compensé au lithium (1).

Le spectromètre réalisé au laboratoire de Chimie Nucléaire de Strasbourg (2) est constitué d'une diode d'aire utile 1,3 cm² et d'épaisseur 4 mm, fonctionnant à la température de l'azote liquide. Les largeurs de raies observées sont de l'ordre de 6 keV, pour une énergie de rayonnement γ de 660 keV. Le préamplificateur de charges, construit au laboratoire, donne une dispersion en énergie de 2,4 keV. L'ensemble électronique était stabilisé à l'aide d'un correcteur de dérive.

La source était constituée par de la poudre de trioxyde de tungstène WO_3 Johnson-Matthey, irradiée 48 h au réacteur EL_3 de Saclay à un flux de 2.10^{13} n/cm²/s. L'activité de la source a été volontairement limitée à 10 μCi au maximum car selon des résultats préliminaires, l'empilement des impulsions provoque un déplacement des pics photoélectriques et détériore la résolution.

Résultats obtenus. — 1. *Transitions nouvelles.* — Nous avons pu mettre en évidence deux nouvelles transitions avec certitude : 880 ± 1 keV et 746 ± 1 keV. Nous pouvons donner cette précision en nous basant sur des mesures au cristal courbe (3) existant pour les transitions intenses qui recoupent parfaitement nos étalonnages.

a. Transition de 880 keV (*fig.* 1) : Cette transition n'avait jamais pu être distinguée expérimentalement de celle de 864 keV. Cependant, différents auteurs avaient suggéré son existence. Dzhelepov, Rumiantsev, Kholnov et Shchukin (4) observant le spectre de photoélectrons d'un radiateur d'or ont noté que la raie de 864 keV était complexe et donnaient une énergie de 891 ± 9 keV pour la seconde transition. Nathan et Popov (5) qui, par excitation coulombienne à l'aide de particules α, avaient observé un niveau à 880 ± 20 keV n'avaient pas cru possible, à cause de la probabilité réduite B (E_2) mesurée, d'identifier ce niveau à celui de 864 keV se désexcitant vers le fondamental par une transition M_1 [si l'on en croit

la mesure du coefficient de conversion interne de Gallagher, Edwards et Manning ([6])]. De plus, deux raies très faibles de conversion interne observées par Bisgård, Olesen et Østergård ([8]) respectivement à 807 et 866 keV, pouvaient s'interpréter comme raies K et L d'une transition de 880 keV. Enfin, Langhoff ([9]), étudiant la résonance fluorescente de ^{187}Re, a montré que le niveau de 864 keV n'était pas excité de cette façon et en a tiré un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'un second niveau dans cette région. D'autre part, nous avons observé dans le spectre d'électrons ([10]) une raie très faible de 809 ± 1 keV qui correspondrait à la conversion dans la couche K.

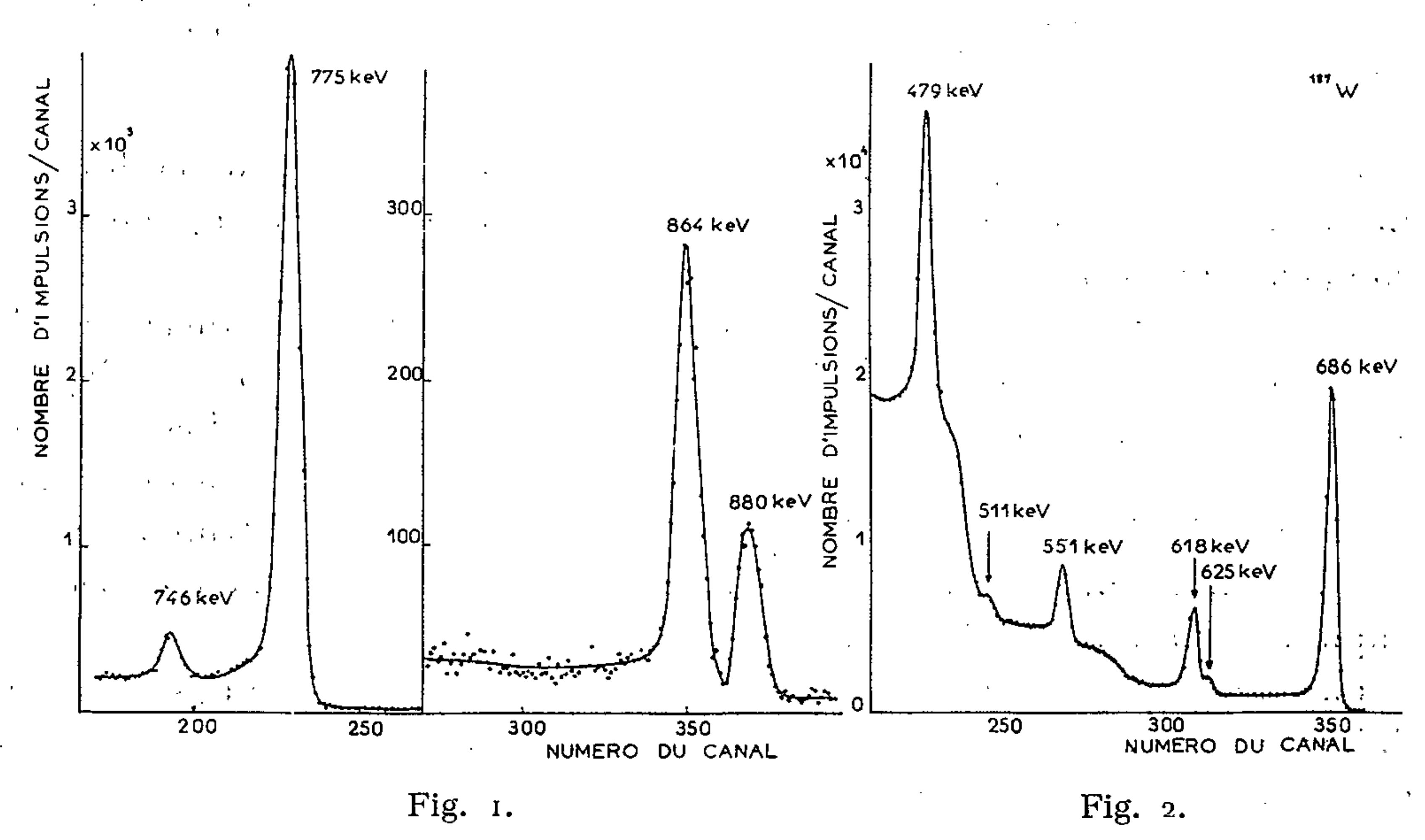


Fig. 1. Fig. 2.

b. Transition de 746 keV (*fig.* 1) : Arns et Wiedenbeck ([11]) ont observé par coïncidences γ-γ une transition de 732 keV représentant 2,8 % de l'intensité non convertie de la transition de 479 keV; Michaelis ([7]) l'a également trouvée en coïncidences γ-γ et lui attribue 1,4 %. Nous n'avons pas vu cette transition, mais nous pouvons dire que si elle existe elle ne dépasse pas 0,1 % de l'intensité γ de 479 keV (*fig.* 2).

Par contre, nous avons découvert une transition de 746 ± 1 keV. Son existence est confirmée par une raie d'électrons d'énergie 670 ± 1 keV, qui correspondrait à sa conversion dans la couche K ([10]). On peut l'interpréter comme la désexcitation du niveau de 880 keV vers celui de 134,27 ± 0,07 keV ([12]).

2. *Tableau des énergies et intensités relatives.* — Nous donnons dans le tableau les énergies et intensités des transitions d'énergie supérieure à 479 keV. En dessous de cette énergie, nos résultats n'apportent rien de nouveau et sont en accord dans l'ensemble avec les travaux [([6]), ([8]), ([13])].

3. *Interprétation.* — Le schéma de niveaux que nous admettons comme base de discussion a été proposé par Gallagher et coll. ([6]). Nous en éli-

minons les transitions de 96 et 529 keV qui ne sont pas confirmées par les études plus récentes [(8), (10), (12), (13)]; nous ajouterons les données obtenues par excitation coulombienne (17). Nous omettrons les transitions trouvées récemment par conversion interne [(8), (12)] qu'on ne sait pas encore placer sur le schéma de niveaux; nous admettrons avec Bisgård et coll. (8) que certaines transitions vues par Arns et Wiedenbeck (11) proviennent d'effets parasites.

Énergie	Intensités relatives des transitions non converties				
	Présent travail [3]	Gallagher et coll.	Arns et coll.	Dzhelepov et coll.	Michaelis
479	100 ± 10%	100	100	100	100
511	2,5 ± 30%	2,6 ± 0,2	-	-	$\leqslant$ 3,5
551	23 ± 10%	21,2 ± 0,7	28,7 ± 10%	22,5 ± 1,7	28,4 ± 1,5
618	28 ± 10%	26 ± 1	38,9 ± 10%	31,2 ± 2,5	27,9 ± 1,6
625	5,5 ± 20%	4,3 ± 0,2	0,85 ± 50%	-	4,7 ± 0,9
686	123	116 ± 5	134 ± 5%	119 ± 7	110 ± 6
746	0,95 ± 10%	-	- [1]	-	- [1]
773	19 ± 10%	16,2 ± 0,8	20,3 ± 10%	22,2 ± 1,5	17,6 ± 1,6
864	1,5 ± 10%	1,54 ± 0,25	3,5 ± 10%	1,4 ± 0,3	2,0 ± 0,6
880	0,7 ± 10%	-	-	1,1 ± 0,3 [2]	-

[1] Arns et Wiedenbeck (11), ainsi que Michaelis (7), ont observé par coïncidence γ-γ une transition de 732 keV en lui attribuant respectivement les intensités relatives 2,8 et 1,4.

[2] Dzhelepov et coll. ont, en « conversion externe » (4), décomposé la raie de 864 keV en donnant pour la seconde transition 891 ± 9 keV.

[3] Le pic photoélectrique de 479 keV est superposé au front Compton de 686 keV. Nous avons pris le pic de 686 keV comme référence et posé égale à 100 l'intensité de la transition de 479 keV pour comparer nos résultats à ceux des autres auteurs.

Nous avons pu mesurer par comparaison avec α_L (686), E_1, le coefficient de conversion dans la couche K pour la transition de 746 keV. On trouve $\beta_{K\,exp} = 1,5 \pm 0,6.10^{-2}$, qui indique une transition M_1, avec un mélange possible de E_2. Cela nous amène à identifier le niveau de 880 keV au 9/2 +, γ-vibrationnel du type $K = \Omega + 2$ sur le fondamental 5/2 +, dans l'interprétation de Bohr et Mottelson, comme Nathan et Popov (5) l'avaient suggéré (*fig.* 3).

Les formules données par Peker (15), permettent de prévoir l'écart en énergie entre les niveaux des types $K = \Omega - 2$ et $K = \Omega + 2$, ainsi que l'écart entre le premier 2 + du cœur pair-pair (ici de ^{186}W) et ces niveaux

$$\Delta = E_{K=\Omega-2} - E_{K=\Omega+2} = -\frac{4\hbar^2}{2\mathcal{J}} = -77 \text{ keV},$$

$$\Delta_{exp} = 511 - 880 = -369 \text{ keV},$$

$$E = E_{K=\Omega+2} - E_{2+} = \Omega(\Omega - 1)\frac{\hbar^2}{2\mathcal{J}} = 72 \text{ keV} \quad (18),$$

$$E_{exp} = 880 - 735 = 145 \text{ keV}.$$

Les valeurs des moments d'inertie sont tirées de Mottelson et Nilsson ([16]). L'accord quantitatif n'est pas bon. Un calcul (sous presse) de Soloviev permettra une comparaison intéressante avec la description microscopique de ces niveaux vibrationnels.

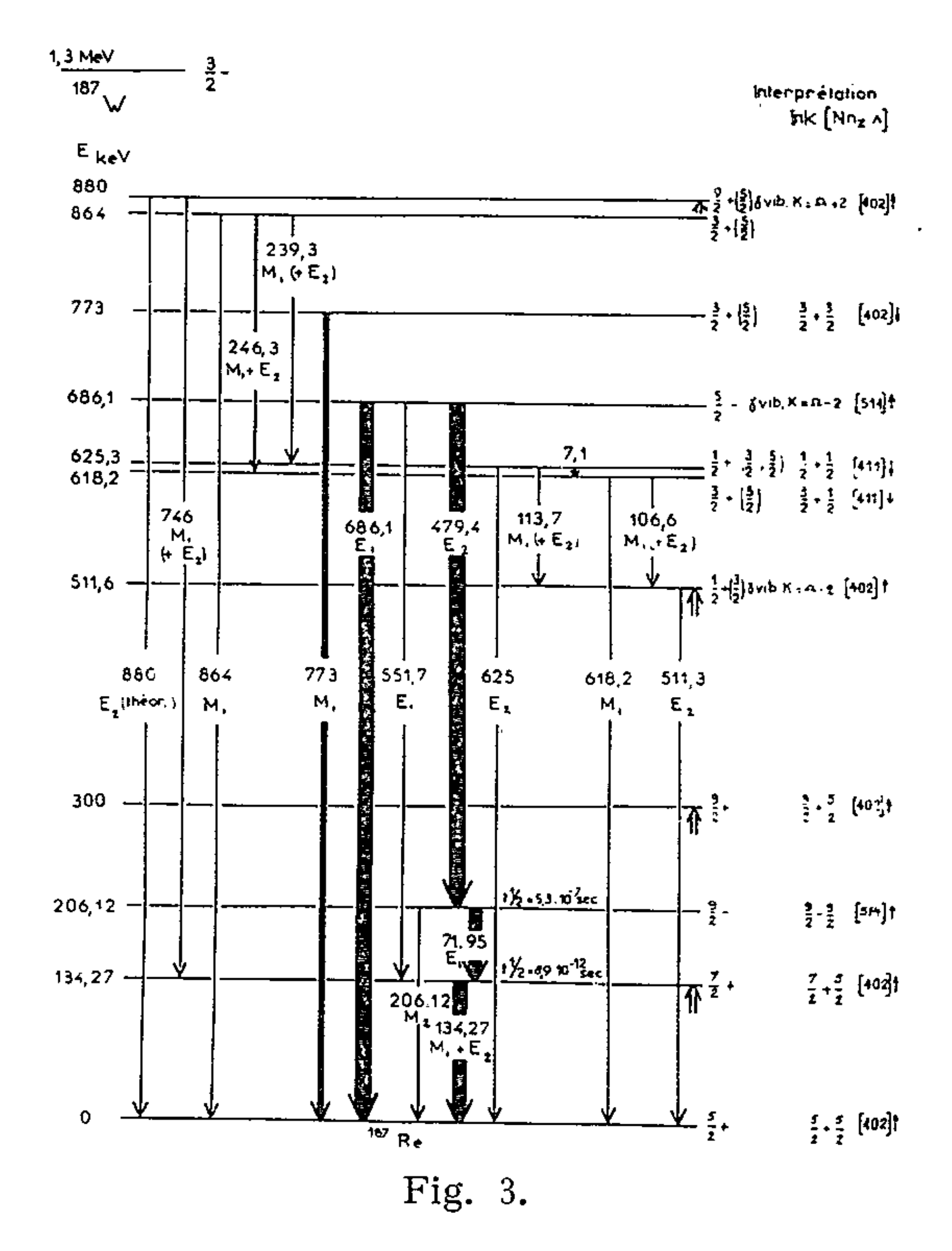


Fig. 3.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) G. T. Ewan et A. J. Tavendale, *Can. J. Phys.*, 42, 1964, p. 2286.
([2]) L. Stab, R. Henck, P. Siffert et A. Coche (à paraître).
([3]) I. Marklund et B. Lindström, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 329.
([4]) B. S. Dzhelepov, V. L. Rumiantsev, Ju. V. Kholnov et G. E. Shchukin, *Izv. Ak. Nauk. S. S. S. R.*, 24, n° 3, 1960.
([5]) O. Nathan et V. I. Popov, *Nucl. Phys.*, 21, 1960, p. 631.
([6]) C. J. Gallagher Jr, W. F. Edwards et G. Manning, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 18.
([7]) W. Michaelis, *Nucl. Phys.*, 48, 1963, p. 422.
([8]) K. M. Bisgård, K. O. Olesen et P. Østergård, *Nucl. Phys.*, 33, 1962, p. 126.
([9]) H. Langhoff, *Phys. Rev.*, 135, 1964, B 1.
([10]) C. Sébille et F. Widemann (à paraître).
([11]) R. G. Arns et M. L. Wiedenbeck, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 634.
([12]) C. Sébille et F. Widemann, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2207.
([13]) K. S. Han, S. C. Pancholi et Y. Grunditz, *Ark. Fys.*, 23, 1962, p. 505.
([14]) C. Sébille et F. Widemann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5636.
([15]) L. K. Peker, *Izv. Ak. Nauk. S. S. S. R.*, 28, n° 2, 1964.
([16]) B. R. Mottelson et S. G. Nilsson, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, 1, n° 8, 1959.
([17]) J. Deboer, M. Martin et P. Marmier, *Helv. Phys. Acta*, 32, 1959, p. 273.
([18]) Il nous semble qu'une erreur s'est introduite dans la formule donnée par Peker.

(*Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de Masse du C. N. R. S., Orsay, Seine-et-Oise*
et *Centre de Recherches nucléaires, Département de Chimie nucléaire, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption des phénylchlorostannanes et phénylchlorogermanes dans l'ultraviolet.* Note (*) de MM. **Jean Marrot, Jean-Claude Maire** et **Jacques Cassan**, présentée par M. Jean Lecomte.

La présence d'un groupement CH_2, ou CH, entre deux chromophores, suffit pour supprimer tout effet de conjugaison. L'absorption totale est alors la somme des absorptions des deux chromophores. Ce principe n'est exact qu'en première approximation, mais suffit à faire prévoir pour les dérivés chloroarylés de l'étain et du germanium un spectre ultraviolet présentant une bande K vers 198 mμ et une bande B entre 230 et 280 mμ. Nous limiterons notre étude à la bande B.

Lorsque le substituant, auquel est relié le noyau aromatique varie, on observe des variations dans la position et l'intensité de la bande B. Ceci peut s'interpréter par une perturbation de la répartition symétrique des charges dans le noyau par effet inductif ou par effet mésomère.

L'étude des spectres ultraviolets doit donc permettre d'étudier la variation de l'effet inductif de l'atome d'étain ou de germanium sur le noyau benzénique, en d'autres termes, l'électronégativité de ces atomes. L'étude de l'intensité d'absorption permet, d'autre part, d'étudier la participation de l'atome central à des structures résonnantes, grâce à son orbitale *d* vide.

Partie expérimentale. — Les spectres d'absorption dans l'heptane ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary 14. L'épaisseur des cuves utilisées était de 1 cm.

Étude de la position des bandes. — La bande B, entre 2400 et 2800 Å, est due à la transition électronique de l'état fondamental A_{1g} dans un état excité stable B_{2u}. L'analyse des structures fines de vibration de cette bande, pour les deux séries de composés étudiés, figure dans les tableaux I et II.

La bande n° 4 est attribuée [1] à la transition $0 \rightarrow 0$, c'est-à-dire entre l'état fondamental dans l'état vibratoire $V = 0$ (A_{1g}), et un état excité également dans l'état vibratoire $V = 0$ (B_{2u}), cette transition étant permise dans les noyaux benzéniques substitués [2].

La bande n° 2 peut être due à la vibration de pulsation symétrique du noyau aromatique A_{1g} [[2], [3]].

La bande n° 5 correspond à la transition de l'état fondamental sans vibration A_{1g}, au premier niveau vibratoire, du type e_{2g}, dans l'état excité du noyau benzénique [2].

Les bandes n°s 6, 7 et 8 correspondent aux transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, c'est-à-dire se produisant entre l'état fondamental sans vibration et les premier, second et troisième niveaux vibratoires du type A_{1g} dans l'état excité B_{2u} du noyau benzénique [4].

TABLEAU I.

Phénylchlorostannanes (Structure fine de la bande B).

Bandes	Ph_4Sn.			Ph_3SnCl.			Ph_2SnCl_2.			$PhSnCl_3$.		
n°	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.
2......	268,4	37 260	553	269,0	37 170	561	269,6	37 090	524	269,5	37 110	398
4......	264,8	37 770	1 119	263,8	37 915	848	263,0	38 020	695	262,8	38 050	525
5......	261,9	38 190	909	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6......	258,5	38 680	1 455	258,6	38 670	989	258,5	38 685	636	256,6	38 970	484
7......	252,4	39 630	1 139	252,5	39 600	828	252,4	39 620	807	–	–	–
8......	246,7	40 530	790	247,1	40 470	622	246,5	40 570	367	247,1	40 470	581

TABLEAU II.

Phénylchlorogermanes (Structure fine de la bande B).

Bandes	Ph_4Ge.			Ph_3GeCl.			Ph_2GeCl_2.			$PhGeCl_3$.		
n°	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.	λ.	$\bar{\nu}$.	ε.
2......	268,9	37 190	853	269,4	37 120	668	269,7	37 078	724	269,5	37 106	428
4......	265,4	37 690	1 269	263,6	37 943	876	263,3	37 980	948	262,9	38 037	526
5......	262,5	38 095	1 223	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6......	258,8	38 640	1 710	258,6	38 670	895	258,3	38 715	828	256,9	38 926	387
7......	252,3	39 640	2 081	252,5	39 600	637	252,7	39 570	846	252,5	39 604	252
8......	–	–	–	247,1	40 470	373	247,5	40 404	481	247,8	40 355	164

On remarque que la fréquence de la transition $0 \to 0$ varie en fonction du nombre n de radicaux phényles. L'effet batochrome du substituant sur la bande B est faible et la fréquence reste pratiquement constante pour les bandes de transitions $0 \to 1$ et $0 \to 2$.

D'après Matsen [5], le déplacement des bandes benzénoïdes B, vers les grandes longueurs d'onde, apparaît d'autant plus important que la différence des énergies d'ionisation entre le substituant et le benzène est plus faible. On peut rendre compte de ceci par l'effet inducteur + I du substituant, qui varie comme son électronégativité. On en conclut que les électronégativités des atomes d'étain et de germanium varient dans l'ordre des électronégativités croissantes suivant :

$$Ph_4Sn, \quad Ph_3SnCl, \quad Ph_2SnCl_2, \quad PhSnCl_3$$

et

$$Ph_4Ge, \quad Ph_3GeCl, \quad Ph_2GeCl_2, \quad PhGeCl_3.$$

INTENSITÉ DES BANDES $0 \to 0$, $0 \to 1$, $0 \to 2$. — Les tableaux I et II montrent que l'intensité augmente avec le nombre de groupes phényls, mais ceci est dû en partie au plus grand nombre de chromophores. On remarque également que la bande n° 7 ($0 \to 2$) présente une grande augmentation d'intensité, quand n est égal à 4. Généralement, la variation de ε avec le substituant suit celle de la longueur d'onde. ε doit donc augmenter avec n, ce qui est le cas. Pourtant, on aura une comparaison plus valable

de l'influence des substituants en calculant pour chaque corps la force d'oscillateur f, puis la valeur f/n relative à un seul noyau ([6])

$$f = 4,31.10^{-9}\int \varepsilon\, d\bar{\nu} = 4,31.10^{-9} \times \frac{1}{cl}\int \mathrm{E}\, d\bar{\nu} \qquad (c \text{ en moles/l, } l \text{ en cm}).$$

L'intégrale est déterminée graphiquement entre 35 714 et 41 667 cm^{-1} (280 et 240 mμ). Les résultats sont groupés dans le tableau III. Signalons que la valeur de f pour $Ph\,Sn\,Cl_3$ n'est pas très significative, car la bande B correspondant à la transition électronique du groupement phényl est partiellement recouverte par la bande d'absorption de la liaison Sn—Cl.

TABLEAU III.

Forces d'oscillateur pour Ph_nSnCl_{4-n} *et* Ph_nGeCl_{4-n}.

	Phénylchlorostannanes.				Phénylchlorogermanes.			
	Ph_4Sn.	Ph_3SnCl.	Ph_2SnCl_2.	$PhSnCl_3$.	Ph_4Ge.	Ph_3GeCl.	Ph_2GeCl_2.	$PhGeCl_3$
$f.10^5$	1 742	1 526	1 051	1 152	4 084	1 221	1 388	605
$\frac{f}{n}.10^5$	435	509	525	1 152	1 021	407	694	605

On voit que f/n augmente de Ph_4Sn à $Ph\,Sn\,Cl_3$, c'est-à-dire subit une variation inverse de celle des longueurs d'onde. Cette contradiction peut s'expliquer en considérant les effets du substituant sur le noyau.

1° *Effet de conjugaison*. — Le fait pour l'étain d'avoir une orbitale d vide dans sa couche externe, associé à sa grande charge nucléaire ($z = 50$) par rapport à sa taille ($r = 1,40$ Å) facilite la conjugaison $d\pi$-$p\pi$ entre l'atome d'étain et le groupement phényle. Divers travaux [(7), (8)] ont montré que la liaison M—Ph (M = Si, Ge, Sn) possède partiellement les caractères d'une double liaison. On peut prévoir que les structures mésomères suivantes participent à l'état réel de la molécule ([9]).

$$\rangle M-C_6H_5 \leftrightarrow \rangle M^{-}=C_6H_5^{+} \leftrightarrow \rangle M^{-}=C_6H_5^{+} \leftrightarrow \rangle M^{-}=C_6H_5^{+}$$

Le nombre des structures possibles augmente de $Ph\,Sn\,Cl_3$ à Ph_4Sn. Or, il a été montré ([5]) que l'hyperconjugaison conduit à un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde. Ceci est en accord avec la position des bandes, et montre que le déplacement de ces dernières est, en premier lieu, dû à un effet *mésomère*.

2° *Effet inductif*. — Son intervention, dans le calcul des intensités par la méthode L. C. A. O., a permis ([10]) de conclure que la variation de l'intensité d'absorption est due en premier lieu à un *effet inductif*. Ce dernier varie comme l'électronégativité du substituant, et est donc compétitif avec l'effet mésomère. Les valeurs de f/n obtenues permettent

de conclure que l'électronégativité de l'atome d'étain varie dans l'ordre croissant suivant :

$$Ph_4Sn, \quad Ph_3SnCl, \quad Ph_2SnCl_2, \quad PhSnCl_3.$$

En ce qui concerne la série Ph_nGeCl_{4-n} la décroissance des f/n n'est pas régulière depuis $PhGeCl_3$ jusqu'à Ph_4Ge. Après un minimum pour Ph_3GeCl, f/n croît fortement pour Ph_4Ge. Pour les trois premiers termes de la série, la variation d'absorption est probablement due à l'effet inductif, alors que l'effet mésomère devient prépondérant quand $n = 4$. Ceci s'explique par une conjugaison plus importante et un effet inductif plus faible que dans la série des stannanes. En effet [11], la liaison M—X (X donneur) présente un caractère de double liaison plus accusé pour M=Ge que pour M=Sn. D'autre part, Ge étant plus électronégatif que Sn, la polarité de la liaison Cl—M est moins forte pour Cl—Ge que pour Cl—Sn. Par répercussion le déplacement des électrons de la liaison M—Ph sera moins important pour M=Ge que pour M=Sn, ce qui confère au substituant une électronégativité moins grande pour M=Ge que pour M=Sn. L'importance de l'effet inductif ,sera, par suite, moindre dans la série Ph_nGeCl_{4-n} que dans Ph_nSnCl_{4-n}.

En conclusion, dans les arylchlorostannanes et arylchlorogermanes, deux phénomènes de natures différentes se complètent pour donner à l'atome central une électronégativité qui augmente de Ph_4M à $PhMCl_3$, ce qui confirme le résultat obtenu par l'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) G. Milazzo, *Gazz Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 73.
(2) F. A. Matsen, *Chemical Applications of spectroscopy*, Interscience publ., New York, 1956, p. 667-682.
(3) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1956, p. 364-369.
(4) G. Herzberg, *Ibid.*, p. 93.
(5) F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5243.
(6) A. E. Gillam et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1170.
(7) D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 332.
(8) G. Giacomello, *Gazz Chim. Ital.*, 68, 1938, p. 422.
(9) J. Chatt et A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4403.
(10) F. A. Matsen et W. W. Robertsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5250-5252.
(11) J. G. Luitjen, *Organotin Chemistry*, Tin Res. Inst., Greenford, 1959, p. 72.

(Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des enthalpies de formation d'alliages binaires au microcalorimètre; étude de l'alliage mercure-indium.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bros**, présentée par M. Georges Champetier.

Le microcalorimètre type E. Calvet peut aisément être employé pour la détermination des enthalpies de formation d'alliages. Sa grande sensibilité nous permet de travailler sur de petites quantités de corps très purs et de réaliser rapidement un grand nombre de mesures; nous pouvons ainsi tracer avec précision les courbes donnant les variations d'enthalpies en fonction de la fraction molaire d'un constituant.

Introduction. — Considérons l'alliage binaire aM_1bM_2 constitué par les deux métaux M_1 et M_2. A la relation classique :

$$1\,M_1 + aM_1bM_2 \rightleftharpoons (1+a)\,M_1bM_2$$

se rapportent les *grandeurs partielles* telles que l'énergie libre $\Delta\bar{G}$, l'enthalpie $\Delta\bar{H}$, l'entropie $\Delta\bar{S}$. Cette relation nous intéresse particulièrement : nous en déduisons que l'enthalpie molaire partielle ou chaleur molaire partielle de mélange est le changement d'enthalpie lors du mélange de 1 mole de substance pure de M_1 avec une grande quantité de la solution M_1M_2 ayant une composition bien définie.

Emploi d'un microcalorimètre pour ces mesures. — Nous utilisons un appareil de type classique ([1]), dont les quatre éléments microcalorimétriques, placés dans un bloc d'aluminium à température fixe, sont montés deux à deux en opposition; ce montage différentiel permet d'obtenir une bonne stabilité du zéro expérimental. Chaque ensemble possède une cellule témoin et une cellule laboratoire. En réalité, la pile détectrice est un fluxmètre thermique qui intègre, à chaque instant, le flux Φ traversant l'enceinte interne. Les élongations, données par le galvanomètre branché dans le circuit formé par les piles détectrices, témoin et laboratoire, sont proportionnelles à la force électromotrice créée, dans la pile thermoélectrique, par le passage de Φ. Après étalonnage, l'aire du thermogramme enregistré nous permet de calculer la valeur de l'effet thermique produit dans la cellule.

Montage expérimental. — Plaçons verticalement dans l'axe de la cellule laboratoire un petit tube contenant une masse bien déterminée de mélange M_1M_2 de composition connue. Pour faciliter les échanges thermiques, nous remplissons d'un liquide inerte, peu volatil, l'espace compris entre le tube et la cellule laboratoire. Dans l'axe de la cellule, nous avons disposé une tige très fine à laquelle nous suspendons une masse m_a connue de M_1. De l'extérieur du microcalorimètre nous pouvons, en abaissant cette tige, mettre en contact le solide avec l'alliage. Nous enregistrons alors l'effet thermique q_a; de la même façon, nous avons q_b, q_c, ..., q_i, en ajoutant successivement les masses m_b, m_c, ..., m_i.

Pour éviter toute dissymétrie thermique, nous avons placé un montage identique dans la cellule opposée; de plus, nous avons choisi une tige de section très faible, conduisant peu la chaleur. En faisant tourner cette tige, nous pouvons uniformiser notre mélange.

Résultats expérimentaux. — Cette étude porte sur plusieurs alliages binaires; prenons comme exemple l'alliage mercure-indium. Le taux de pureté du mercure employé est de 99,999 %; celui de l'indium est aussi de 99,999 % et ses principales impuretés sont : Pb 0,0002 %, Sn 0,0002 %, Cu 0,0001 %, Te 0,0001 %, Cd 0,0001 %. Nous avons recouvert le mercure, ou l'alliage, d'une couche d'huile, pour supprimer tout ennui provenant des vapeurs de mercure. Par ailleurs, nous travaillons sous atmosphère d'argon, afin d'éviter que l'indium ne s'oxyde.

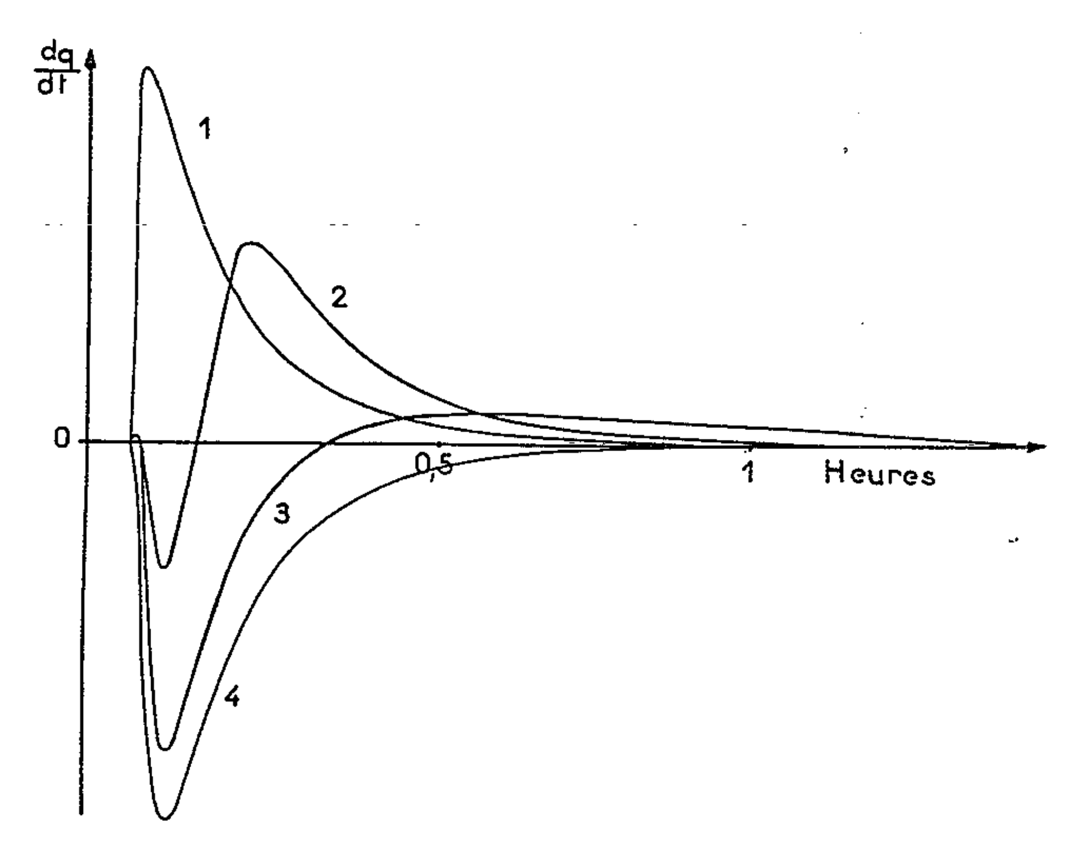


Fig. 1.

Nos résultats portent sur un grand nombre de mesures, faites aux températures suivantes : — 15, 40, 60, 70, 140 et 150°C. A — 15°C, notre série de mesures a été effectuée sur un microcalorimètre spécial (2). Mais, quelle que soit notre température d'expérience, nous observons toujours, pour de faibles concentrations d'indium dans M_1M_2, une réaction exothermique, et une réaction de signe opposé, pour des alliages riches en indium. Les différents types de thermogrammes obtenus sont représentés dans la figure 1.

Le thermogramme 1 (*fig.* 1) — teneur faible en indium — peut être assimilé à celui que donne un choc thermique balistique.

Les thermogrammes 2 et 3 (*fig.* 1) présentent une partie endothermique, qui s'accentue lorsque la teneur en indium croît.

Le thermogramme 4 (*fig.* 1) montre que la réaction est devenue totalement endothermique.

Pour toutes les températures étudiées, les expériences ont été faites dans le domaine de solubilité de l'indium dans le mercure; celui-ci a été étudié par Spicer et Banick ([3]).

Étant donnée la sensibilité de notre appareil, des quantités relativement faible d'indium (de l'ordre de 100 mg) produisent d'importants effets thermiques, ce qui nous permet d'obtenir les chaleurs molaires partielles de mélange, pour des concentrations très proches les unes des autres. Aussi, nous pouvons déterminer, avec précision, le pourcentage d'indium pour lequel la réaction devient endothermique.

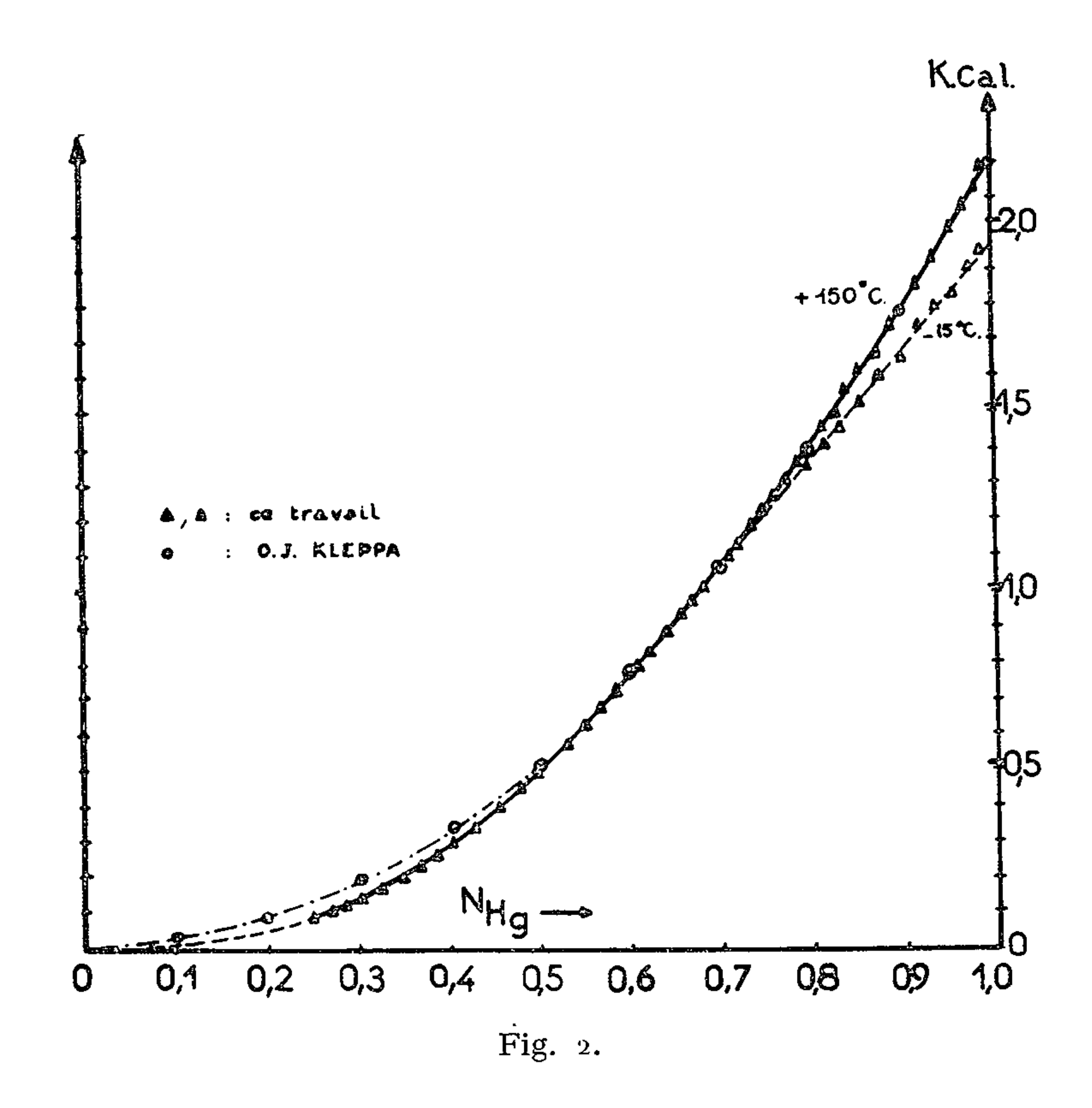


Fig. 2.

Pour chaque température, nous avons mesuré la chaleur limite Q_l de solution de l'indium dans le mercure; sauf à — 15°C, où Q_l = — 1980 cal/at-g, nous trouvons aux autres températures la valeur de — 2 210 cal/at-g, qui correspond bien aux valeurs données par certains auteurs ([4]). N'ayant pas encore déterminé les chaleurs limites de mélange de l'indium liquide dans le mercure, nous avons dû nous contenter d'utiliser, pour nos calculs, la valeur moyenne de — 780 cal/at-g trouvée dans la littérature ([4]) pour la chaleur de fusion de l'indium et de la supposer indépendante de la température.

La figure 2 résume les principaux résultats obtenus; aux températures plus élevées, les courbes $\Delta \overline{H} = f(N_{H})$ donnant l'enthalpie molaire partielle

en fonction du rapport molaire d'un constituant, sont confondues, ce qui montre que les chaleurs de formation de ce système sont quasi indépendantes de la température. A — 15°C, nous observons un écart important qui n'a pas encore été expliqué.

Pour des rapports molaires d'indium N_{In} compris entre 0 et 0,45 nos courbes sont confondues avec celle construite à partir de l'équation donnée par Kleppa (⁵). Par contre, lorsque N_{In} est inférieur à 0,45, nos résultats s'en écartent.

La précision des mesures d'enthalpies au microcalorimètre est de 2 %.

L'interprétation des thermogrammes obtenus et le calcul des enthalpies intégrales feront l'objet d'une prochaine publication.

Conclusion. — Des mesures avec de l'indium à l'état liquide doivent être réalisées, mais, dès à présent, ces résultats, qui font partie d'un ensemble de mesures sur les alliages, prouvent que le microcalorimètre E. Calvet permet d'obtenir, rapidement et avec une bonne précision, les chaleurs molaires partielles de mélange.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) E. Calvet, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(2) C. Prunier, Publication en cours.
(3) W. H. Spicer et C. J. Banick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2268.
(4) O. J. Kleppa, *Acta metall.*, 8, 1960, p. 440.
(5) O. J. Kleppa, *loc. cit.*

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,*
26, *rue du* 141ᵉ *R. I. A., Marseille,* 3ᵉ, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination qualitative et quantitative par spectrométrie infrarouge de l'eau moléculaire et des groupements silanols dans les gels de silice.* Note (*) de MM. **Michel Baverez** et **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose une méthode qui permet de différencier les groupements silanols des molécules d'eau présentes sur les gels et de déterminer quantitativement les deux espèces d'hydroxyles par l'évaluation de leur contribution respective à l'intensité de la bande d'absorption 3 μ des gels de silice.

Les nombreuses méthodes qui ont été utilisées pour préciser la nature de l'eau de constitution des gels de silice n'ont pas permis de distinguer nettement l'eau présente sous forme moléculaire des groupements hydroxyles directement liés aux atomes de silicium.

La spectroscopie infrarouge paraissait cependant devoir apporter des renseignements intéressants. Les spectres des gels de silice présentent deux bandes d'absorption dues aux hydroxyles, l'une située aux environs de 3 μ et attribuée aux vibrations de valence O—H des molécules d'eau et des groupements silanols, l'autre située dans la région 6 μ et correspondant à la vibration de déformation H_2O.

L'existence de cette dernière est généralement considérée comme une preuve de la présence d'eau moléculaire [1]. Malheureusement, dans le cas des gels de silice, une autre bande qui est probablement due à un harmonique de la vibration Si—O se superpose à elle et rend son exploitation très délicate. La bande 3 μ ne présentant pas cet inconvénient, nous nous sommes adressés à elle pour tenter de différencier les hydroxyles en évaluant la contribution de chaque espèce à l'intensité globale.

Soient I_0 et I les intensités du rayonnement de fréquence ν avant et après absorption par les groupements hydroxyles de l'échantillon.

On a

$$\log_{10}\frac{I_0}{I} = (\varepsilon_{1\nu}C_1 + \varepsilon_{2\nu}C_2)\,d, \qquad (1)$$

$\varepsilon_{1\nu}$ et $\varepsilon_{2\nu}$ étant les coefficients d'absorption pour la radiation de fréquence ν, C_1 et C_2 les concentrations des hydroxyles appartenant respectivement aux groupements silanols et aux molécules d'eau et d la longueur du parcours dans la substance absorbante.

Si l'on appelle M la masse de l'échantillon, S la surface offerte au rayonnement et N_1 et N_2 les nombres exprimés en mole par gramme de groupements hydroxyles de chaque espèce, on peut écrire

$$C_1\,d = \frac{1}{S}MN_1 \qquad (2)$$

et

$$C_2\,d = \frac{1}{S}MN_2. \qquad (3)$$

L'intégration membre à membre de la relation (1) conduit, compte tenu des équations (2) et (3) à la relation (4)

$$\frac{1}{M}\int_{2800\,\text{cm}^{-1}}^{3900\,\text{cm}^{-1}} \log_{10}\frac{I_0}{I}\,d\nu = \frac{1}{S}(N_1A_1 + N_2A_2), \tag{4}$$

avec

$$A_1 = \int_{2800\,\text{cm}^{-1}}^{3900\,\text{cm}^{-1}} \varepsilon_{1\nu}\,d\nu \quad \text{et} \quad A_2 = \int_{2800\,\text{cm}^{-1}}^{3900\,\text{cm}^{-1}} \varepsilon_{2\nu}\,d\nu.$$

Les coefficients $\varepsilon_{1\nu}$ et $\varepsilon_{2\nu}$ n'étant fonction que de la fréquence, A_1 et A_2 sont des constantes.

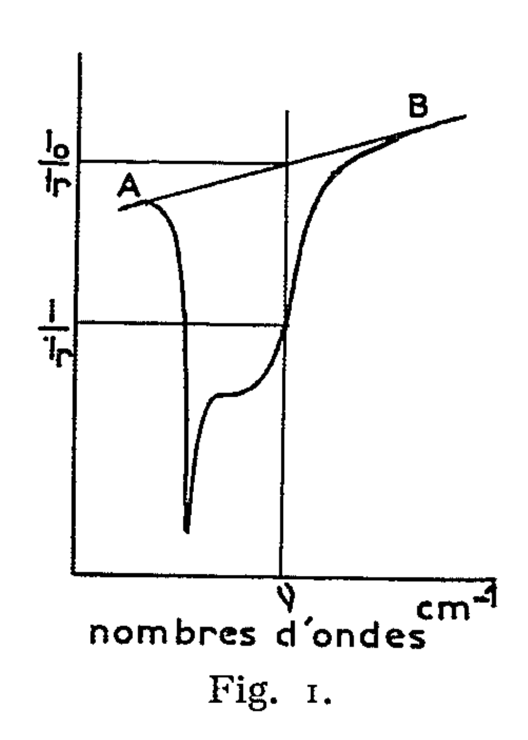


Fig. 1.

Une pesée de l'échantillon avant l'expérience fournit la valeur de M. Les spectres permettent, d'autre part, d'atteindre l'intégrale pour chaque température de déshydratation. Par ailleurs, on obtient facilement le nombre total N d'hydroxyles correspondant par une expérience préliminaire de thermogravimétrie par exemple. Il est donc possible de construire la courbe (Γ) représentant les variations du premier membre de la relation (4) en fonction de N. On peut admettre que seule, l'eau moléculaire est évacuée aux basses températures de déshydratation : ΔN désignant la diminution du nombre total des hydroxyles entre deux températures voisines, on a alors : $\Delta N = \Delta N_2$. La courbe (Γ) sera rectiligne dans ce domaine et sa pente fournira le coefficient A_2/S. De même, seuls les groupements silanols sont responsables du processus de déshydratation à haute température; on a donc $\Delta N = \Delta N_1$. La portion de courbe (Γ) correspondant aux faibles valeurs de N sera par conséquent linéaire et sa pente égale à A_2/S. Dès lors, l'équation (4) permet de calculer N_1 et N_2 pour toute valeur de N, c'est-à-dire pour toute température de déshydratation.

Nous avons appliqué cette méthode au gel Aérosil fabriqué par la firme Dégussa. Le spectromètre utilisé est un appareil Beckman IR 7. L'échantillon est préparé sous forme de pastille circulaire de 1,5 cm de diamètre par frittage à la température ordinaire sous une pression de 500 kg/cm².

Il est pesé puis introduit dans une cellule d'absorption infrarouge, où il est progressivement chauffé sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, à des températures croissant de 50 en 50°C jusqu'à 500°C. Entre chaque palier on laisse le gel se refroidir et l'on enregistre son spectre. Pendant ces opérations la cellule reste en permanence dans le faisceau mesure tandis qu'une cellule vide identique est disposée dans le faisceau référence.

Les spectres donnent la valeur du rapport I/I_r pour chaque radiation, I et I_r étant les intensités transmises par les faisceaux mesure et référence. On construit les courbes $\log(I_0/I_r)/(I/I_r)$ en lisant pour chaque fréquence I/I_r sur le spectre et I_0/I_r sur la tangente à la courbe de trans-

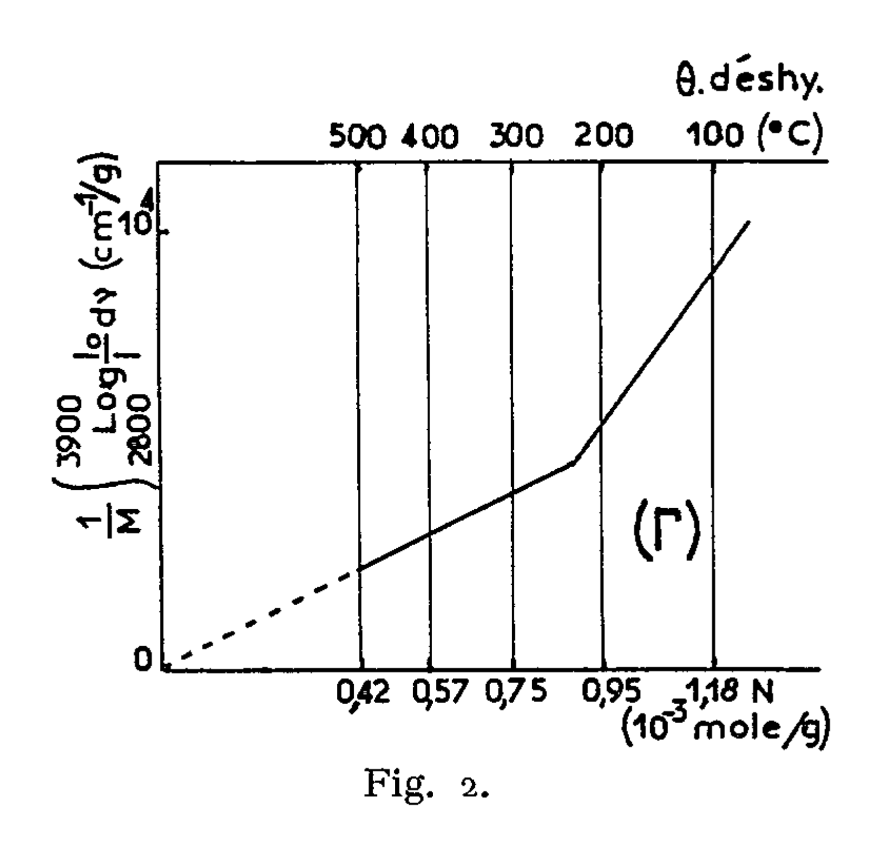


Fig. 2.

mission aux points A et B (*fig.* 1). On élimine de cette façon les pertes par réflexion et par diffusion. Une expérience préliminaire fournit par ailleurs la quantité totale d'hydroxyles $N = N_1 + N_2$ pour chaque température de déshydratation.

En accord avec la relation (4), tous les échantillons de surface S donnée conduisent quelle que soit leur masse, à la même courbe (Γ) représentée sur la figure 2. On constate qu'elle est essentiellement constituée par deux segments de droite avec un domaine intermédiaire très restreint correspondant à des températures de 230-250°C. La détermination quantitative est très simple dans ce cas. Au-dessus de 240°C, on a $N_1 = N$, $N_2 = 0$ et au-dessous de cette température :

$$N_1 = N_1(240°\text{C}) \quad \text{et} \quad N_2 = N - N_1(240°\text{C}), \qquad \text{avec} \quad N_1(240°\text{C}) = 0{,}86.10^{-3}\ \text{mole/g}.$$

Ces résultats sont confirmés par la disparition, pour des valeurs de N voisines de $0{,}85.10^{-3}$ mole/g, de la bande 6 μ de déformation de l'eau.

C'est donc uniquement l'eau moléculaire qui s'élimine au-dessous de 240°C pour disparaître complètement à cette température. La déshydratation se poursuit ensuite par la condensation des groupements silanols qui donne naissance à des « doubles-ponts oxygène » ([2]).

En résumé, la méthode que nous proposons permet de distinguer dans les gels de silice, l'eau moléculaire des groupements silanols et de déterminer quantitativement les deux espèces d'hydroxyles. Il semble qu'elle puisse être étendue à l'étude de différents autres composés minéraux hydratés.

(*) Séance du 29 mars 1965.
(1) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, Springer, Verlag, Berlin, 26, 1958, p. 692.
(2) M. Baverez, B. Hatier, M. Bastick et J. Bastick, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1298.

(*Laboratoire de Physicochimie industrielle, E.N.S.I.C.,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation d'un complexe « eau-pyridine » révélée par spectrographies infrarouge et Raman.* Note (*) de MM. **Bernard Brun**, **Robert Gaufres**, **Jacques Rouvière** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le complexe eau-pyridine est directement mis en évidence par le dédoublement des bandes infrarouges dans un domaine limité des concentrations.

L'étude des solutions eau-pyridine par infrarouge et Raman confirme les résultats expérimentaux obtenus par la mesure des coefficients de diffusion propre de l'eau et de la pyridine (1).

Dans le spectre infrarouge, lorsque la concentration en eau croît progressivement, on constate un déplacement de la plupart des bandes. En outre, dans un certain domaine de concentration, trois bandes apparaissent nettement dédoublées.

Le déplacement a généralement lieu vers les hautes fréquences quand la concentration en eau augmente. Nous avons spécialement mesuré les déplacements des bandes dans la région des 1100 cm^{-1} (déformation de C—H et « respiration » du cycle) parce que ces bandes sont fines. La figure 1 représente les déplacements $\Delta\nu$ en fonction de la fraction pondérale de l'eau. On peut voir que ces courbes tendent vers un palier pour une concentration en eau supérieure à 25 %.

Plus intéressant est le dédoublement qu'on constate pour trois bandes dans un domaine de concentration en eau compris entre 5 et 15 %; ces bandes sont ν_{20a} (3 036 cm^{-1}), ν_{8a} (1583 cm^{-1}) et ν_1 (990 cm^{-1}) [pour les notations, *voir* (2)]. La figure 2 représente l'évolution du dédoublement de la bande ν_1 de symétrie A_1 (respiration du cycle). Pour chacune des trois bandes dédoublées, les deux composantes sont attribuables à des espèces moléculaires différentes, la pyridine et le complexe eau-pyridine. Le simple déplacement des bandes n'aurait pu permettre une telle conclusion, car il aurait pu s'expliquer par la seule modification de la constante diélectrique du milieu. Mais, ayant constaté que les dédoublements de bande et les glissements s'observent dans le même domaine de concentration, nous pouvons expliquer ces derniers par le remplacement progressif d'un système de bandes par un autre. Ce remplacement est achevé sensiblement lorsque les concentrations molaires d'eau et de pyridine sont égales.

Fratiello et Luongo (3) ont étudié récemment les déplacements des bandes de la pyridine dans les mélanges eau-pyridine, mais ne mentionnent pas le dédoublement, seul caractéristique de la formation du complexe.

La molécule de pyridine présente la symétrie C_{2v}, toutes ses vibrations sont actives en absorption et en diffusion, et les résultats précédents ont pu être confirmés par la spectrographie Raman.

Dans les spectres Raman, on constate également des déplacements comparables des bandes; on a pu observer aussi le dédoublement de la bande à 990 cm^{-1}.

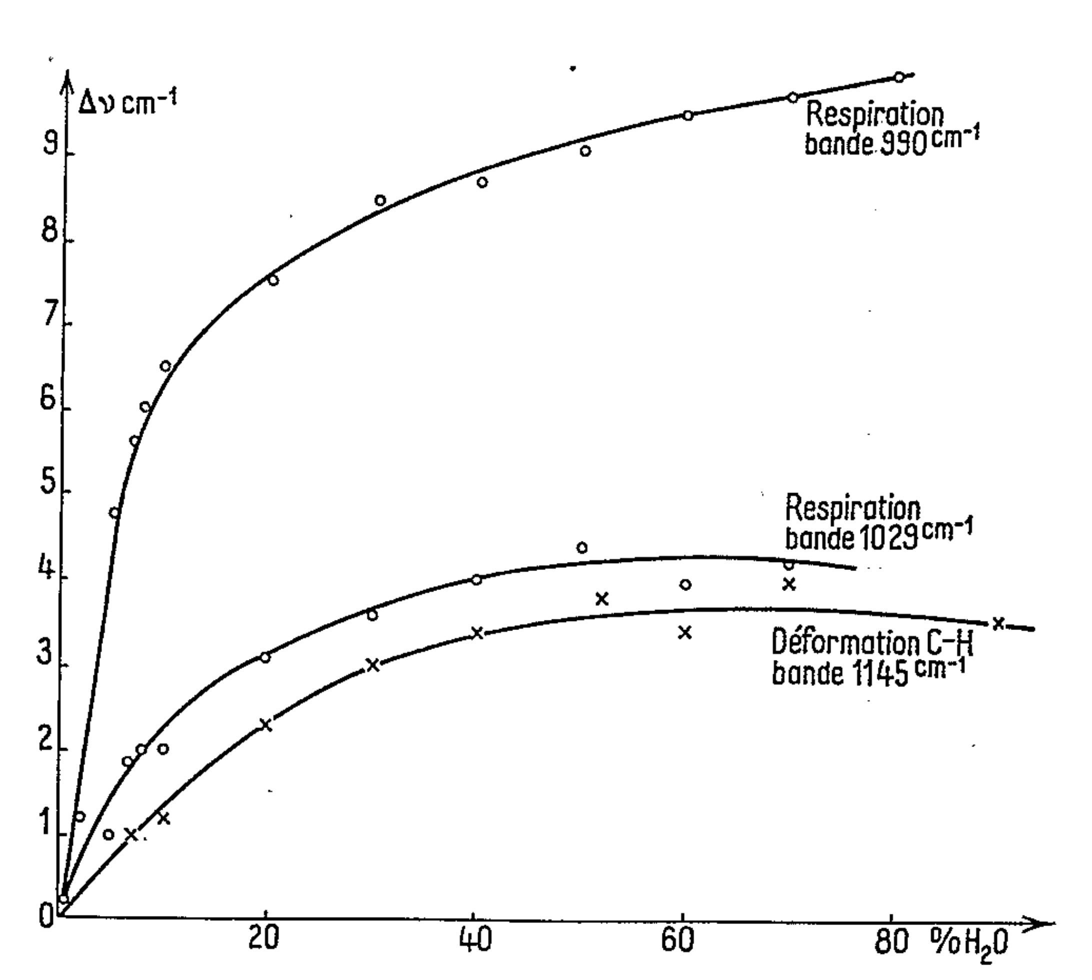


Fig. 1. — Évolution de la bande à 990 cm^{-1} [vibration 1 (A_1)] avec la concentration en H_2O (respiration du cycle).

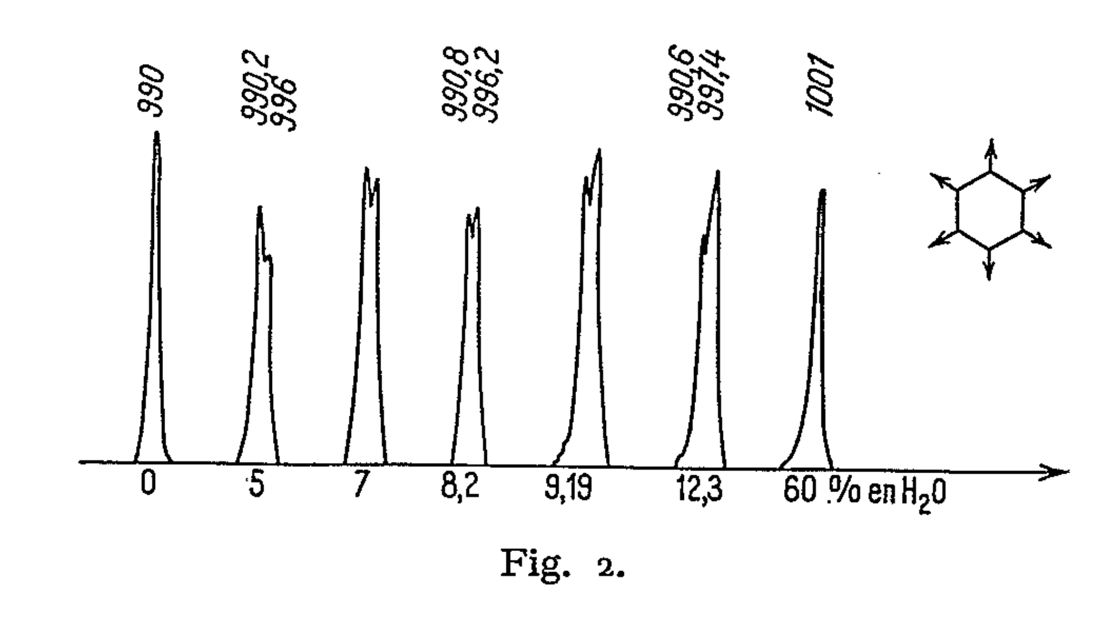


Fig. 2.

En définitive, le dédoublement de certaines bandes dans les spectres de vibration confirme la formation d'un complexe eau-pyridine; les différences de certaines fréquences de vibration de la pyridine et du complexe eau-pyridine montrent que les constantes de force sont sensiblement modifiées par la formation du complexe.

Avec Saumagne (4), on peut envisager la formation des complexes (1-1) et (1-2) en équilibre.

$$\underset{(1\text{-}1)}{\text{Pyr—HOH}} + \text{Pyr} \rightleftharpoons \underset{(1\text{-}2)}{\text{Pyr—HOH—Pyr}}$$

Mais, d'après l'ensemble de nos résultats, le complexe (1-1) est de beaucoup le plus abondant.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3636.
(2) J. K. Wilmshurst et H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1183.
(3) Fratiello et Luongo, *J. Chem. Soc.*, 20, 1963, p. 3072.
(4) P. Saumagne, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

(*Laboratoires de Chimie physique et Spectrographie moléculaire de la Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques remarques sur le volume aqueux à l'intérieur des résines échangeuses d'ions.* Note (*) de MM. **Jean Mounier Joseph Duhamel** et **Paul Blanquet**, présentée par M. René Fabre.

Dans une Note précédente nous avons donné une relation qui permet le calcul du volume v_1 de la phase aqueuse à l'intérieur d'une résine échangeuse d'ions [1]. V étant le volume aqueux total, v_1 et v_2 ceux des compartiments définis par le phénomène de Donnan; en appelant C la molarité des ions échangeurs dans la prise d'essai, c la molarité des ions mobiles dans le volume aqueux v' ajouté, c_2 la molarité des ions dans v_2 à l'équilibre; le volume aqueux v_1 dans la phase résine est donné par l'ensemble des relations :

$$v_1 = \mathrm{V}\frac{a^2 n - a(1+2\beta n) + \beta + n\beta^2}{2a^2 n - a(1+2\beta n)}, \tag{1}$$

$$\mathrm{V} = v_1 + v_2, \tag{2}$$

$$v' = \beta \mathrm{V}, \tag{3}$$

$$c = n\mathrm{C}, \tag{4}$$

$$c_2 = ac. \tag{5}$$

A partir de la relation (1), on peut montrer que v_1 tend vers zéro lorsque n tend vers l'infini; c'est-à-dire, lorsque la concentration ionique de la prise d'essai croît indéfiniment. Il suffit, pour cela, d'écrire les relations auxquelles doivent satisfaire a, n et β pour que les grandeurs qui figurent dans (1) aient une existence réelle.

c et c_2 étant des nombres positifs, $a < 0$ est exclu.

v_1 qui représente un volume est un nombre positif ou nul. Cela implique pour les valeurs possibles de a : $\beta \leqq a \leqq \beta + 1/(2n)$; ou encore $a \geqq \beta + (1/n)$ qui rendent la fraction positive dans (1).

Si l'on considère maintenant la séparation des ions de la prise d'essai ($v'n\mathrm{C}$), dans les volumes 1 et 2, avec $b = c_1/c_2$, c_1 molarité des ions mobiles dans v_1, on obtient la relation suivante :

$$v' n\mathrm{C} = \beta \mathrm{V} n\mathrm{C} = v_2 an\mathrm{C} + v_1 abn\mathrm{C}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{v_1}{\mathrm{V}} = \frac{b-a}{a(b-1)}$$

et, encore en considérant (1),

$$\frac{b-a}{a(b-1)} = \frac{a^2 n - a(1+2\beta n) + \beta + n\beta^2}{2a^2 n - a(1+2\beta n)}.$$

A partir de cette équation, on obtient comme valeurs possibles de a :

$$a = \beta,$$
$$a = \beta + \frac{2b}{2n(b+1)}$$

et, de cette dernière,

$$b = \frac{n(\beta - a)}{an - \beta n - 1}.$$

Comme a, le coefficient b ne peut être un nombre négatif. Or, les conditions écrites précédemment pour $v_1 \geqq 0$ imposent $a \geqq \beta$. n étant, lui aussi, un nombre positif, le numérateur de (6) est négatif. Donc, $b \geqq 0$ entraîne pour a la nouvelle condition : $a \leqq \beta + (1/n)$; et, par suite, les seules possibilités pour $v_1 \geqq 0$ restent

$$\beta \leqq a \leqq \beta + \frac{1}{2n}.$$

En considérant, maintenant, $v_1 \leqq V$, on écrit à partir de la relation (1),

$$(7) \qquad 0 \leqq \frac{a^2 n - a(1 + 2\beta n) + \beta + n\beta^2}{2a^2 n - a(1 + 2\beta n)} \leqq 1.$$

En tenant compte de la condition $\beta \leqq a \leqq \beta + 1/(2n)$, le dénominateur de la relation précédente est négatif. La relation (7) nécessite que la valeur de a soit inférieure ou égale à $\sqrt{\beta^2 + (\beta/n)}$. Cette limite nous fournit une borne supérieure pour a à l'intérieur de l'intervalle précédent, puisque $a \leqq \beta + 1/(2n)$ entraîne forcément :

$$a^2 \leqq \beta^2 + \frac{\beta}{n} + \frac{1}{4n^2}.$$

La condition finale pour a est donc

$$(8) \qquad \beta \leqq a \leqq \sqrt{\beta^2 + \frac{\beta}{n}}.$$

D'après la relation (4), n est un nombre qui varie de 0 à $+\infty$. β tiré de la relation (3) est un nombre compris entre 0 et 1. Mais, $\beta = 1$ signifie que l'échangeur ajouté à la solution est anhydre. Dans ce cas, un certain volume de l'eau de la prise d'essai hydrate la résine, le volume de la prise d'essai réelle devient : $v'_0 = \beta v'$; β devient inférieur à l'unité et la molarité de la solution initiale augmente. Inversement, si l'échangeur contient un volume d'eau : $v'_1 > v_1$, défini par le phénomène de Donnan, le volume $v'_1 - v_1$ s'ajoute à v', le volume de la prise d'essai est alors le suivant : $v'_0 > v'$, la valeur de β augmente, mais reste inférieure à 1 et la molarité de la solution initiale diminue.

La relation (8) montre que, lorsque n augmente, $a \to \beta$, donc vers une valeur inférieure à l'unité. Il existe donc une valeur de n pour laquelle $a = 1$.

La relation devient alors

$$\frac{v_1}{v} = \frac{b - a}{a(b - 1)} = 1$$

et la phase aqueuse constitue un seul volume homogène. β représente alors le coefficient de dilution de la prise d'essai pour le volume d'eau apporté par la résine.

En considérant que le volume des résines échangeuses d'ions est la somme du volume occupé par le squelette de la résine et du volume v_1 défini précédemment, les variations du volume apparent, lorsque n varie, résulteraient des valeurs différentes de v_1.

Dans les conditions où les résines échangeuses d'ions sont généralement utilisées, le calcul montre que $a \simeq 1$, lorsque $n \simeq 1$.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. Mounier, J. Duhamel et P. Blanquet, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 102, 1963, p. 233-238.

(Chaire de Physique nucléaire appliquée, Radiobiologie, Faculté de Médecine et de Pharmacie place de la Victoire, Bordeaux.)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Mécanisme de l'adhérence, sur des supports en silice, de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique réactive.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Bernard Laville-Saint-Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons trouvé, dans une Note récente (1), que des supports en silice se recouvraient d'une couche de passage, dont les propriétés étaient celles d'acides de Brönsted. Nous voudrions montrer, dans ce Mémoire, comment la suppression de cette mince couche acide permet d'expliquer l'adhérence des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique réactive. Dans le cas de l'évaporation thermique où les particules évaporées ont des énergies statistiquement égales à $(3/2)\,k\mathrm{T}$ (ce qui correspond à 0,2 eV pour des températures de l'ordre de 1300°K), il est manifeste que ces énergies sont bien trop faibles, à la température d'expérience (350°K) pour pouvoir rompre les liaisons σ ou la totalité des ponts d'hydrogène, dont l'énergie est de l'ordre de 0,45 eV. Il en résulte que l'*adhérence des produits évaporés n'est due qu'à des liaisons faibles*, qui sont de l'ordre de 0,1 eV d'après Wolkenstein (2). En d'autres termes, il ne peut s'agir là que d'une adhérence par adsorption physique.

Dans le cas de la *pulvérisation cathodique*, les énergies moyennes des particules-projectiles sont, au contraire, de l'ordre d'une dizaine d'électron-volts, certaines d'entre elles pouvant même posséder des énergies supérieures à 100 eV. Dans un premier stade, les atomes ou ions faiblement adsorbés sur la surface vont pratiquement tous être éliminés par bombardement ionique (3), en particulier les atomes de chlore et de soufre, introduits lors d'un nettoyage chimique antérieur des supports. Il en sera de même pour les gaz physiquement adsorbés à la surface de la silice et notamment pour l'argon, comme l'ont montré les travaux de Siegler et Dieke, Wheeldon [(4), (5)]. Par la suite, nous pouvons *scinder la totalité des ponts d'hydrogène* et la majorité des liaisons covalentes (environ 5 eV). L'impact des particules, participant à la synthèse des dépôts, va libérer des molécules d'eau et des ions hydronium (*fig.* 1, clichés 1 A et 1 B).

La surface obtenue sera dès lors très réactive.

Les oxygènes radicalaires, provenant de la libération d'ions hydronium de la surface de la silice (*fig.* 1 *b*), vont alors pouvoir participer à la synthèse des couches minces d'oxydes métalliques, par condensation du plasma froid.

Il existe toutefois un autre mécanisme possible, aboutissant également à la formation d'oxygène radicalaire. La rupture du pont d'hydrogène libère (*fig.* 1 *a*) une molécule d'eau. La surface de la silice contient alors un excès de charges qui vont contribuer, avec la participation des défauts intrinsèques des domaines amorphes (1), à la fixation des ions oxygène

par chimisorption [2] à l'approche de la molécule polaire d'oxygène. Il en résultera une liaison oxygène-support faible (*fig.* 2 *a*), qui sera en équilibre avec une liaison accepteur forte (*fig.* 2 *b*), où la molécule d'oxygène chimisorbée l'est sous forme de radical-ion très réactif.

La surface libre de la silice a donc tendance à se recouvrir, lors de la pulvérisation cathodique, d'une couche d'ions oxygène, dont l'activité chimique est importante, et sur laquelle peuvent se fixer aisément des atomes métalliques ou des ions d'oxydes initiés dans le plasma froid.

Il se forme donc, *dans tous les cas*, une mince couche d'oxyde entre la silice et le dépôt proprement dit. Nous pensons que cette couche de passage est composée d'oxydes non stœchiométriques, constituant les germes ou amas de germes à partir desquels la couche mince s'élabore [[6], [7]].

Il s'ensuit que l'adhérence des oxydes métalliques est fonction de l'énergie nécessaire à leur formation (tableau I).

TABLEAU I.

Substance sous forme solide.	Énergie libre de formation (eV) à 25°C.	Enthalpie à 25°C (eV).
CuO	— 1,327	— 1,623
Cu_2O	— 1,527	— 1,755
TiO_2 rutile	— 8,9	— 9,63

Se confirmeraient ainsi les résultats que nous avons obtenus, lors de tests à la rayure, que nous avons pratiqués sur des couches minces d'épaisseurs identiques de CuO, Cu_2O, Ti_2O; nous avons constaté à ce propos que l'adhérence croissait dans l'ordre CuO, Cu_2O, TiO_2. Ce résultat est en parfait accord avec la variation corrélative des énergies de formation de ces oxydes. En ce qui concerne les métaux, nous pouvons invoquer le même mécanisme de liaison couche mince-support. On sait, en effet, que les groupements

LÉGENDE DE LA FIGURE.

Cliché 1 A.

Partie droite : Amorce de formation de la pellicule acide par liaison hydrogène entre une molécule polaire d'eau et un groupement (—OH) superficiel.

Partie gauche : Atomes de soufre et de chlore introduits par le nettoyage chimique et liés à la silice par adsorption physique.

Cliché 1 B.

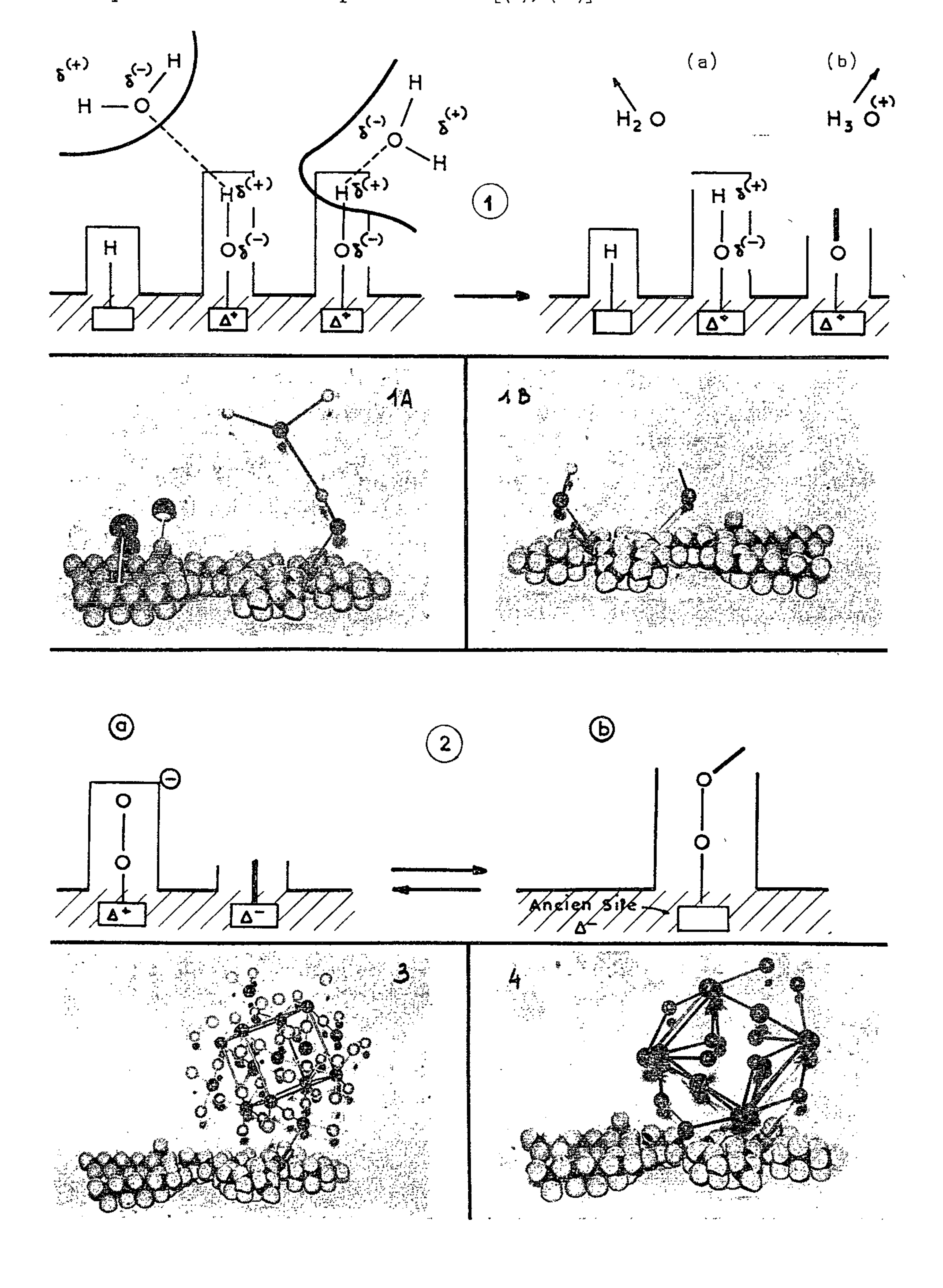
Partie droite : Oxygène radicalaire obtenu lors du bombardement ionique par libération d'un ion hydronium.

Partie gauche : Groupement (—OH) obtenu lors du bombardement ionique par rupture de la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et le groupement (—OH) préexistant.

Cliché 3. — Germe de Cu_2O fixé par l'intermédiaire d'un oxygène radicalaire sur la couche de silice.

Cliché 4. — Germe de CuO fixé par l'intermédiaire d'un oxygène radicalaire sur le support de silice.

radicalaires, chimiquement très réactifs, oxydent ces métaux; nous en déduisons que les métaux seront d'autant plus adhérents que leurs oxydes le sont [(8), (9), (10)]. En effet, comme nous l'avons vu (*fig.* 3, 4), une particule de métal va entrer en réaction avec l'ion oxygène superficiel. Nous assistons, par conséquent, à la création d'une couche de transition d'oxyde entre le métal et le support en silice. On s'explique ainsi pourquoi le cuivre est beaucoup moins adhérent que le titane [(9), (11)].



Notons enfin que le bombardement ionique peut ainsi créer de nouveaux défauts de réseau, non plus en surface mais en profondeur, plus particulièrement dans les zones amorphes. Si ces nouveaux défauts ne sont pas en interaction dans le réseau, ils peuvent fixer des molécules d'eau polaire ou des ions hydronium, qui ont été libérés par la surface dans la première phase du bombardement ionique. Ces groupements très réactifs ainsi formés pourront également participer, selon le processus précédemment invoqué, à la liaison silice-couche mince. Il nous semble que cette dernière possibilité se manifestera préférentiellement pour des raisons d'encombrement stérique dans des domaines de texture amorphe de la silice et ceci d'autant plus facilement que le rayon ionique des particules incidentes sera plus petit (tableau II).

TABLEAU II.

Rayon Ti^{+4} (Å).	Rayon Cu^{++} (Å).	Rayon Cu^{+} (Å).
0,68	0,72	0,96

Ces considérations apporteraient donc un argument supplémentaire à l'explication de l'adhérence plus grande du titane comparativement au cuivre, comme nous l'avons d'ailleurs observé; nos résultats sont ici en accord avec les travaux de Bateson [12].

En conclusion, la théorie que nous proposons permet de rendre compte des différences d'adhérence, sur des supports de silice amorphe, des oxydes et des couches minces métalliques obtenus par pulvérisation cathodique réactive. Elle confirme, par ailleurs, que les dépôts s'élaborent à partir de germes *solidement* liés au support à partir des mécanismes physico-chimiques que nous avons exposés dans une Note précédente [1].

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) G. PERNY et B. LAVILLE-SAINT-MARTIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3639.
([2]) WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1961, p. 44.
([3]) G. PERNY, B. LAVILLE-SAINT-MARTIN, P. VAN DEN BERGHE et Mlle L. MULLER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1852.
([4]) E. H. SIEGLER et G. H. DIEKE, *Clean-up of rare gases in electrodeless discharges*, O. N. R. Contract NONR 248, Task Order VIII, Techn. Report n° VIII.
([5]) WHEELDON, *Brit. J. Appl. Phys.*, 32, 1959, p. 213.
([6]) G. PERNY et P. ROESLER, *Comptes rendus*, 256 1963, p. 2361.
([7]) P. ROESLER, *Diplôme d'Études supérieures, Sciences physiques*, Strasbourg, avril 1964, p. 20.
([8]) KARNOWSKY, *Estill. Rev. Sc. Inst.*, 35, n° 10, 1964, p. 1324.
([9]) J. C. FREDERICK et K. C. LUDEMA, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 257.
([10]) B. WEAVER, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 254, 1960, p. 177.
([11]) D. M. MATTOX et J. E. MC DONALD, *J. Phys. Appl.*, 34, n° 8, 1963, p. 2493.
([12]) BATESON, *Vacuum*, 2, 1952, p. 365.

(Laboratoire de Physicochimie des Couches Minces Solides, École Supérieure de Chimie, 24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.)

PHOTOCHIMIE. — *Cinétique et mécanisme, à l'instant initial, de la photo-oxydation du n-heptanal en phase liquide.* Note (*) de MM. **Jacques Lemaire**, **Michel Niclause** et **Marjan Dzierzynski**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la cinétique, à l'instant initial, de la photo-oxydation, par l'oxygène dissous, du *n*-heptanal (pur ou en solution dans le décane *n*-) en l'acide perheptanoïque. Contrairement à ceux de Mc Nesby et Davis (1954), les résultats expérimentaux de la présente étude sont compatibles avec un mécanisme en chaînes analogue aux schémas proposés pour d'autres aldéhydes, mais seulement vérifiés, jusqu'ici, dans un cas limite.

1. Mc Nesby et Davis ([1]) ont examiné la cinétique de photo-oxydation ($\lambda = 2\,537$ Å), vers 30°C, du *n*-heptanal, liquide ou en solution dans le cyclohexane. La vitesse d'oxydation de cet aldéhyde serait proportionnelle à la pression d'oxygène p_{O_2}, puis deviendrait indépendante de celle-ci entre 200 et 400 mm de mercure. Mais, à des pressions supérieures à 400 mm de mercure, la vitesse serait à nouveau proportionnelle à p_{O_2}. Ce dernier résultat est tout à fait inattendu et n'a été observé dans aucune autre réaction de photo-oxydation d'aldéhyde ([2]). Mais il convient de noter qu'en fait, il est difficile de dégager du travail de Mc Nesby et Davis des relations cinétiques précises, car leurs résultats expérimentaux présentent une dispersion notable ([3]).

Aussi avons-nous examiné à nouveau la *cinétique* de photo-oxydation du *n*-heptanal, en modifiant certaines conditions expérimentales et en étudiant la *vitesse initiale* V_0 de cette réaction, afin d'éviter l'influence cinétique éventuelle des produits formés.

Après séchage, l'heptanal était soigneusement purifié par des distillations successives sous pression réduite d'azote R (exempt d'oxygène), puis sous vide. Il était ensuite photo-oxydé, à l'état pur ou en solution dans le décane *n*-, par barbotage d'oxygène (pression comprise entre 50 et 720 mm de mercure), entre 2 et 18°C et sous irradiation ultraviolette (raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å, cette dernière raie étant la plus intense).

Nous avons déterminé la vitesse réactionnelle par mesure des volumes d'oxygène absorbé à pression constante, c'est-à-dire la vitesse de la réaction *primaire* d'oxydation de l'heptanal en l'*acide perheptanoïque* ([4])

$$RCHO + O_2 = RCO_3H \qquad (R \equiv C_6H_{13}).$$

L'agitation du liquide était suffisamment vive pour que la vitesse de dissolution de O_2 soit réglée par l'acte chimique et non par un phénomène de diffusion ([5]).

Nos observations peuvent être résumées comme suit :

a. Le rendement quantique global de la réaction est *élevé* (plusieurs centaines dans nos conditions expérimentales). La vitesse initiale V_0 de photo-oxydation est proportionnelle à la *racine carrée* de l'intensité lumineuse absorbée I_a.

b. Contrairement à ceux de Mc Nesby et Davis, nos résultats expérimentaux montrent que la pression de l'oxygène et la concentration de l'aldéhyde ont des influences cinétiques *symétriques :* les courbes représentatives des variations de V_0 avec p_{O_2} et avec $(RCHO)_0$ respectivement, ont des allures semblables. On observe *deux cas limites :*

α. aux plus fortes valeurs du quotient $p_{O_2}/(RCHO)_0$, V_0 tend à devenir indépendante de p_{O_2} et proportionnelle à $(RCHO)_0$

$$(A) \qquad V_0 \to V_{0A} = k_A I_a^{\frac{1}{2}} (RCHO)_0;$$

β. aux plus faibles valeurs du quotient $p_{O_2}/(RCHO)_0$, V_0 tend, au contraire, à devenir indépendante de $(RCHO)_0$ et proportionnelle à p_{O_2}

$$(B) \qquad V_0 \to V_{0B} = k_B I_a^{\frac{1}{2}} p_{O_2}.$$

c. A « forte » valeur de $p_{O_2}/(RCHO)_0$ (161 mm Hg.mole^{-1}.l), l'énergie d'activation de la réaction est : $E_a = 4{,}5 \pm 0{,}5$ kcal/mole.

A « faible » valeur de $p_{O_2}/(RCHO)_0$ (14,2 mm Hg.mole^{-1}.l), V_0 varie très peu avec la température : l'énergie d'activaton *apparente* (à p_{O_2} constante) de la réaction est alors pratiquement nulle ou très légèrement négative : $E_b = -0{,}5 \pm 1$ kcal/mole.

2. Nos résultats expérimentaux nous conduisent à proposer le *mécanisme en chaînes* suivant pour représenter la photo-oxydation, *à l'instant initial,* de l'heptanal en l'acide perheptanoïque :

Amorçage :	$RCHO + h\nu$	$\xrightarrow{\varphi I_a}$ radicaux libres	(i_{ph}) ;
Propagation	$RCO. + O_2$	$\xrightarrow{k_2} RCO_3.$	(p_2) ;
	$RCO_3. + RCHO$	$\xrightarrow{k_3} RCO_3H + RCO.$	(p_3) ;
Terminaison	$RCO. + RCO.$	$\xrightarrow{k_4}$ produits	(t_4) ;
	$RCO. + RCO_3.$	$\xrightarrow{k_5}$ produits	(t_5) ;
	$RCO_3. + RCO_3.$	$\xrightarrow{k_6}$ produits	(t_6).

En effet, la vitesse initiale calculée à partir de ce mécanisme s'écrit :

$$(I) \qquad V_0 = k_3 (k_4 \beta_0^2 + k_5 \beta_0 + k_6)^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (RCHO)_0$$

en désignant par φ le rendement quantique primaire ($0 < \varphi \leq 1$) et par β_0 le rapport

$$\beta_0 = \frac{(RCO.)}{(RCO_3.)} = \frac{k_3 (RCHO)_0}{k_2 (O_2)}.$$

Or, la concentration stationnaire (O_2) de l'oxygène en phase liquide est voisine de sa solubilité, qui est proportionnelle à la pression p_{O_2} (en admettant la loi de Henry) :

$$(O_2) \neq \chi p_{O_2}.$$

D'où :

$$\beta_0 \neq \frac{k_3 (RCHO)_0}{k_2 \chi p_{O_2}}.$$

D'après la relation (I), V_0 est proportionnelle à $I_a^{1/2}$, en accord avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, à partir du mécanisme proposé, on prévoit *deux cas limites :*

α. Quand $p_{O_2}/(RCHO)_0$ croît indéfiniment, β_0 tend vers zéro et l'expression (I) de V_0 tend vers la valeur limite :

$$(I_A) \qquad V_{0A} = k_3 k_6^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (RCHO)_0$$

qui est tout à fait analogue à l'expression empirique limite (A). L'énergie d'activation limite est alors :

$$E_A = E_3 - \frac{1}{2} E_6.$$

Or l'énergie d'activation E_a déterminée expérimentalement à « forte » valeur de $p_{O_2}/(RCHO)_0$ (161 mm Hg.mole^{-1}.l) doit être voisine de E_A. D'où :

$$E_3 - \frac{1}{2} E_6 \neq 4,5 \pm 0,5 \text{ kcal/mole};$$

β. Quand $p_{O_2}/(RCHO)_0$ tend vers zéro, β_0 croît indéfiniment et l'expression (I) de V_0 tend vers la valeur limite :

$$(I_B) \qquad V_{0B} \neq k_2 k_4^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} \chi I_a^{\frac{1}{2}} p_{O_2}$$

qui est tout à fait analogue à l'expression empirique limite (B).

Si l'on désigne par Q la chaleur de dissolution de l'oxygène dans l'heptanal, l'énergie d'activation limite et *apparente* (à p_{O_2} constante) est alors

$$E_B \neq E_2 - \frac{1}{2} E_4 - Q.$$

Or, l'énergie d'activation apparente E_b déterminée expérimentalement à « faible » valeur de $p_{O_2}/(RCHO)_0$ (14,2 mm Hg.mole^{-1}.l) doit être voisine de E_B. D'où

$$E_2 - \frac{1}{2} E_4 - Q \neq +0,5 \pm 1 \text{ kcal/mole}.$$

Il est vraisemblable que Q est de l'ordre de + 1 à + 2 kcal/mole et que E_2 et E_4 sont très faibles; il n'est donc pas étonnant que E_b ait été trouvée pratiquement nulle ou très légèrement négative.

Dans le cas général, l'allure observée des variations de V_0 avec p_{O_2} ou avec $(RCHO)_0$ est semblable à celle prévue à partir de la relation théorique (I). Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec les valeurs suivantes (à 3°C) :

$$k_3 k_6^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} \# 0,1 \text{ mole}^{-\frac{1}{2}}.\text{l}^{\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}},$$

$$k_2 k_4^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} \chi \# 0,002 \text{ mole}^{\frac{1}{2}}.\text{l}^{-\frac{1}{2}}.\text{s}^{-\frac{1}{2}}.(\text{mm Hg})^{-1},$$

$$k_5 (k_4 k_6)^{-\frac{1}{2}} < 1 \quad \text{(de l'ordre de 0,3)}.$$

Le mécanisme que nous proposons pour représenter la photo-oxydation de l'heptanal à l'instant initial, est analogue aux schémas avancés pour d'autres aldéhydes ([2]). Comme nous l'avons vu, nos résultats expérimentaux sont compatibles avec ce mécanisme, en particulier aux « faibles » valeurs de $p_{O_2}/(RCHO)_0$, c'est-à-dire dans des conditions expérimentales inexplorées jusqu'ici lors de l'étude cinétique de l'oxydation d'autres aldéhydes ([2]).

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. R. Mc Nesby et T. W. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2148.

(2) *Cf.* en particulier : H. R. Cooper et H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1984; T. A. Ingles et H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 218, 1953, p. 175; P. Fillet, M. Niclause et M. Letort, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1489; *J. Chim. phys.*, 53, 1956, p. 8.

(3) De plus, il est à craindre que, lors de l'étude de la photo-oxydation de l'heptanal en solution dans le cyclohexane, la relativement forte tension de vapeur de ce solvant (121 mm Hg à 30°C) ait perturbé les mesures de vitesse de dissolution de l'oxygène.

(4) J. Lemaire et M. Niclause, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2203.

(5) Dans le domaine de température exploré, la tension de vapeur de la phase liquide (heptanal et, éventuellement, décane *n*-) était négligeable devant p_{O_2}, seconde condition pour que la vitesse de dissolution de O_2 ne soit pas contrôlée par la diffusion.

(Laboratoires de Chimie générale et de Cinétique chimique, E.N.S.I.C. et Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Appareil de mesure du frottement intérieur et du module d'élasticité d'éprouvettes métalliques.* Note (*) de MM. **Philippe Boch** et **Jacques de Fouquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un appareil a été réalisé afin de mesurer entre 0 et 250°C le frottement intérieur et le module d'élasticité d'éprouvettes métalliques vibrant en flexion alternée à des fréquences comprises entre 10 et 1 000 Hz. Une application de cet appareil a été faite à la mesure de la chaleur d'activation de diffusion du carbone dans le fer α et à l'étude de « l'effet ΔM » lié au pic de Snoëk.

Les éprouvettes en forme de lame (*fig.* 1), montées verticalement, sont encastrées dans un mors en acier trempé, l'extrémité supérieure étant libre. La longueur de l'éprouvette et l'adjonction éventuelle d'une masse additionnelle permettent de régler la fréquence de vibration en flexion alternée. La surépaisseur du pied de l'éprouvette évite un écrouissage de la partie utile au cours du serrage et minimise les pertes à l'encastrement.

En regard de l'extrémité libre, sur laquelle est fixée une pastille de fer très pur si le matériau est non magnétique, sont placées :

— d'un côté, une bobine magnétique chargeant un amplificateur attaqué par un générateur de fréquence sinusoïdal et excitant l'éprouvette;

— de l'autre, l'électrode de lecture d'un détecteur capacitif, réglable en position, relié à un oscilloscope complété d'un enregistreur.

Un système de mise en température peut entourer l'éprouvette. L'appareil (*fig.* 1), de construction extrêmement rigide, travaille sous vide, ce qui évite l'amortissement de l'air.

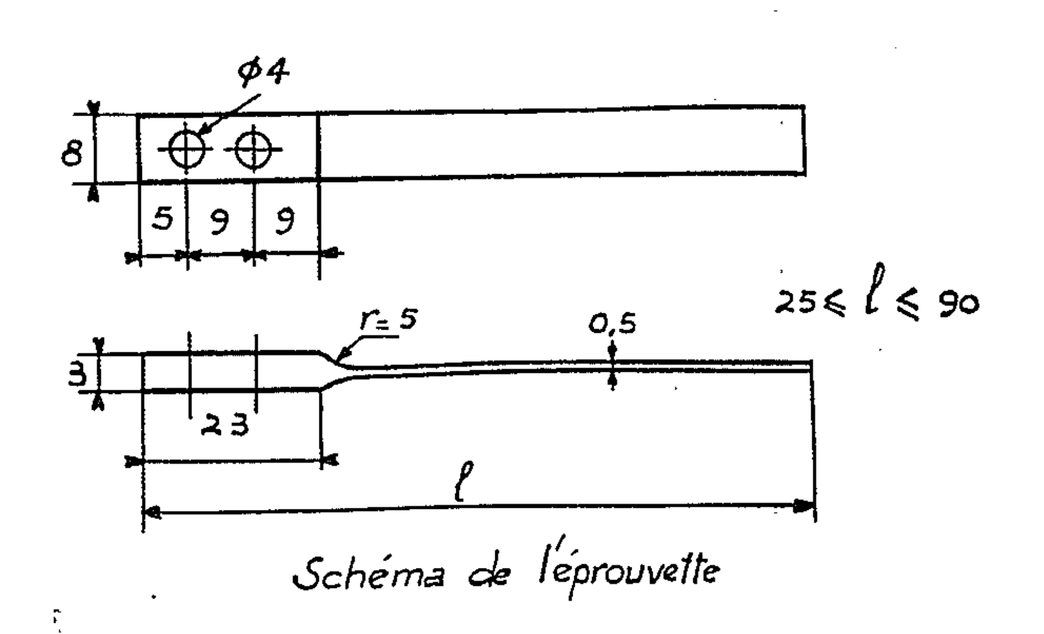
L'utilisation de la formule de Rayleigh permet d'obtenir le module d'Young E à partir de la fréquence de résonance N et des dimensions géométriques de l'éprouvette avec une précision de l'ordre de 1 %. C'est à 0,01 % près que sont connues les variations de E à partir des variations de N mesurées au fréquencemètre électronique.

Le terme d'amortissement, Q^{-1}, est mesuré par la méthode de la bande passante en vibrations forcées dans le cas de matériaux à frottement intérieur élevé ou grâce à l'enregistrement des oscillations libres quand le frottement intérieur est faible. La durée d'une mesure n'excède pas 10 s dans ce cas.

Le réglage de la position du détecteur capacitif et de l'intensité du courant d'excitation permettent de faire varier l'amplitude initiale de vibration dans un rapport 500, ce qui correspond pour l'éprouvette à des allongements unitaires maximaux allant de 10^{-6} à 5.10^{-4}.

La gamme de fréquence utilisable (10 à 1000 Hz) autorise en raison de sa largeur des mesures précises de chaleurs d'activation.

Des essais (*fig.* 2) effectués sur un acier extra-doux à 0,02 % de C et 0,002 % de N ont en particulier donné pour H, chaleur d'activation



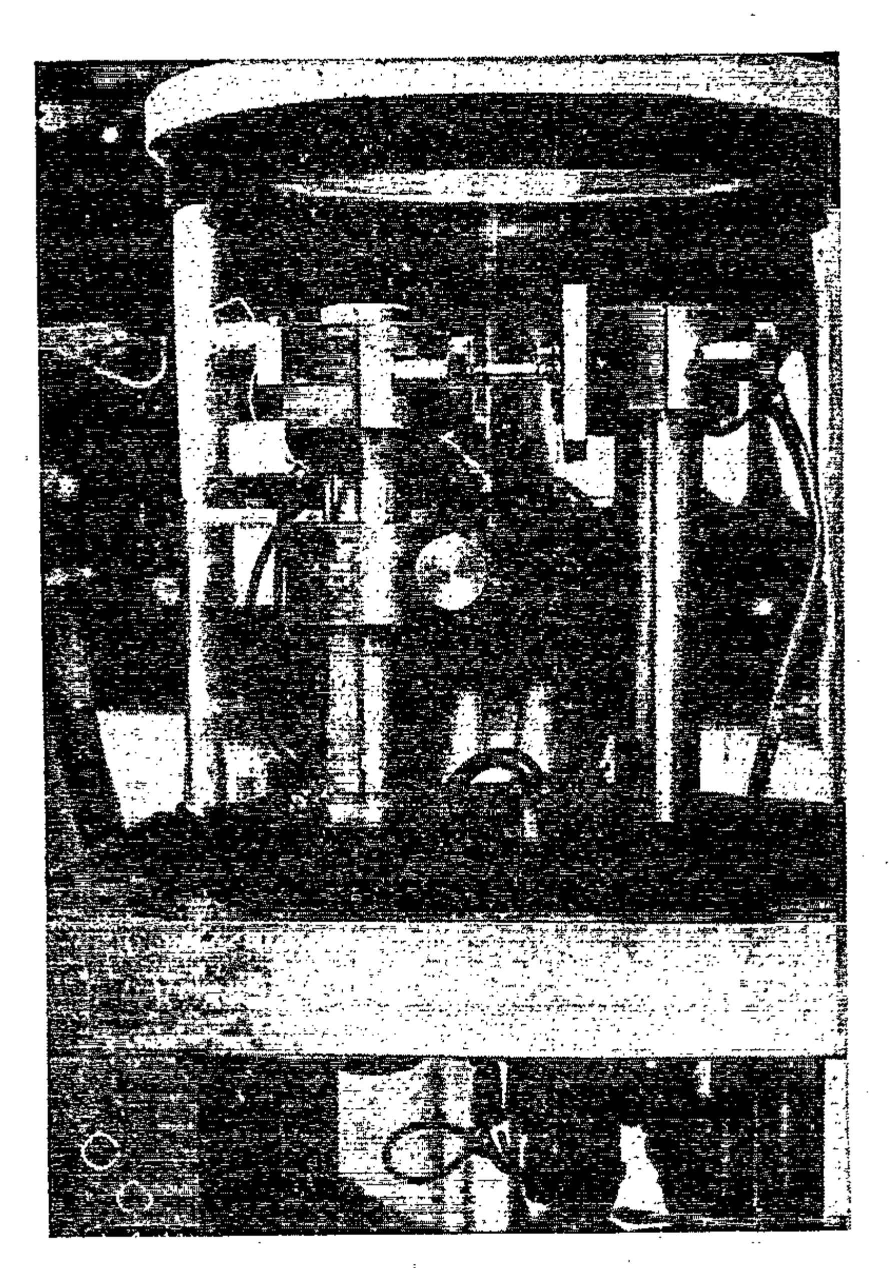
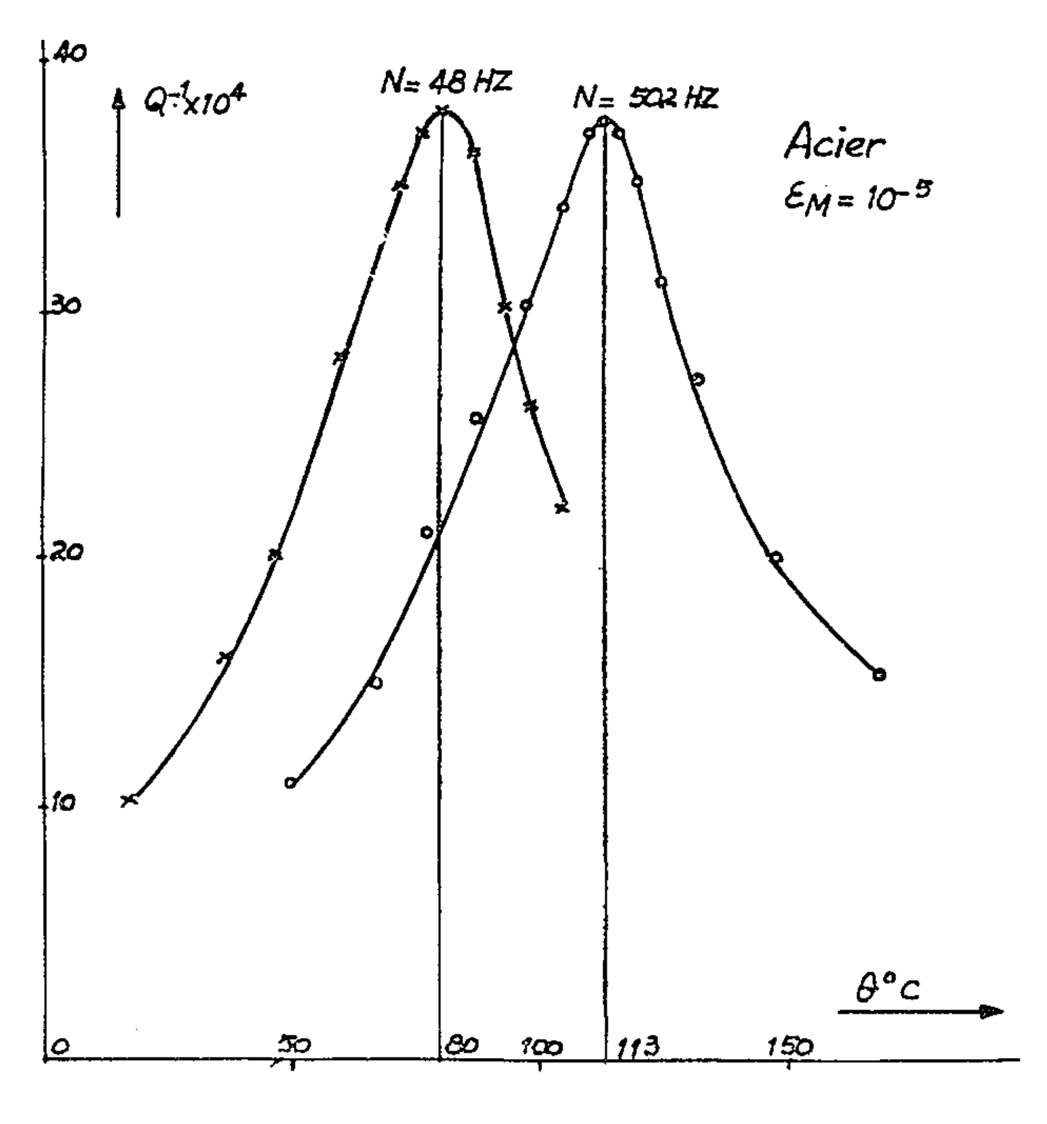


Fig. 1.

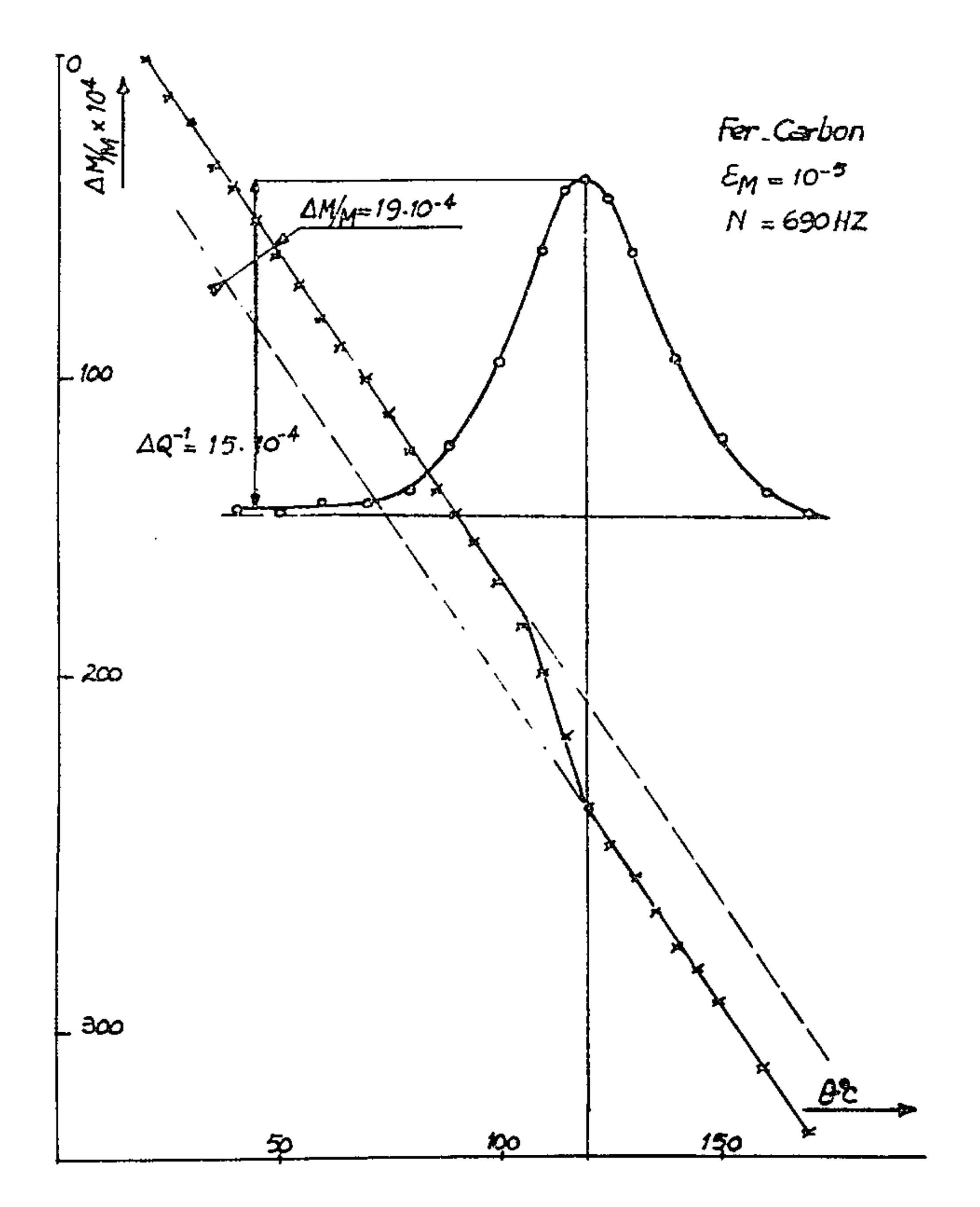
de diffusion du carbone dans le fer α : H = 20 100 cal/mole, valeur en parfait accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes ([1]).

L'étude de la variation du module en fonction de la température effectuée sur un fer-carbone à 0,13 % de C (*fig.* 3) met en évidence



$Q^{-1} \times 10^4$
N= 48 HZ
N= 502 HZ
Acier
$\varepsilon_M = 10^{-5}$
θ°C

Fig. 2.



$\Delta M/M \times 10^4$
Fer_Carbon
$\varepsilon_M = 10^{-5}$
N = 690 HZ
$\Delta M/M = 19 \cdot 10^{-4}$
$\Delta Q^{-1} = 15 \cdot 10^{-4}$
θ°C

Fig. 3.

« l'effet ΔM » associé au pic d'amortissement. On remarquera que cet effet est décalé vers les basses températures par rapport à ce pic et que $(\Delta M/M)_{max}$ est inférieur à la valeur prévue par la théorie

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{max} = 2\,(\Delta Q^{-1})_{max}.$$

Il semble donc qu'aux fréquences utilisées on puisse atteindre le module relaxé mais non le module adiabatique.

(*) Séance du 22 mars 1965.
([1]) J. D. FAST, *Métaux, Corrosion*, 436, 1961, p. 435.

(Laboratoire de Métallurgie physique, E.N.S.M.A., rue Guillaume VII le Troubadour, Poitiers, Vienne).

MÉTALLURGIE. — *Cinétique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du plutonium pur.* Note (*) de MM. **Roger Galerne** et **Bernard Spriet**, présentée par M. Francis Perrin.

La cinétique de transformation de la phase β du plutonium a été suivie par des mesures de résistivité. Le tracé du diagramme TTT montre que, suivant la température, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ procède par un ou deux mécanismes distincts. Les valeurs d'énergie d'activation voisine de celle pour l'autodiffusion dans l'un des cas (11 kc/mole) et très faible dans l'autre (2,6 kc/mole) suggèrent respectivement une transformation par diffusion et par cisaillement.

Pour expliquer les différentes caractéristiques de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du plutonium, et en particulier l'effet du cyclage thermique sur la température de transition, on a été conduit à admettre que le changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectuait suivant deux mécanismes, l'un par diffusion et l'autre par cisaillement (1). C'est pour vérifier cette hypothèse qu'à été entreprise une étude de la cinétique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du plutonium pur.

Le métal de départ est du plutonium de bonne pureté, traité par fusion de zone; la teneur en impuretés analysées est inférieure à 400.10^{-6} en poids (50.10^{-6} en nickel, 25.10^{-6} en fer). Comme la variation de résistivité entre les deux phases α et β est de l'ordre de 50 %, une mesure de résistance électrique s'avère comme une méthode très sensible pour suivre l'évolution de la transformation. L'échantillon se présente sous forme d'un fil de 2 mm de diamètre; les arrivées de courant et les prises de potentiel sont soudées par point. Les expériences ont été effectuées dans une boîte à gants sous hélium; un tube étanche en acier inoxydable fixé verticalement au fond de cette boîte plonge dans le bain isotherme situé à l'extérieur de la boîte à gants (la régulation de la température est assurée à 1° près). Un tube en verre intérieur au tube inox est destiné à contenir les différents milieux de trempe et à assurer l'isolement électrique. Comme la gamme des températures étudiées varie de 100 à — 100°C, on a utilisé comme bain de trempe de l'huile aux silicones au-dessus de 0°C, et de l'éthanol pour les basses températures.

La technique opératoire est la suivante : l'échantillon préalablement porté en phase β (170°C) par un enroulement chauffant placé à l'extrémité supérieure du tube est rapidement trempé dans le bain isotherme au fond du tube. Les courbes de transformation isotherme sont obtenues à l'aide de la relation :

$$x = \frac{V_t - V_\beta}{V_\alpha - V_\beta}$$

x, taux de transformation;
V_α, différence de potentiel en phase α;

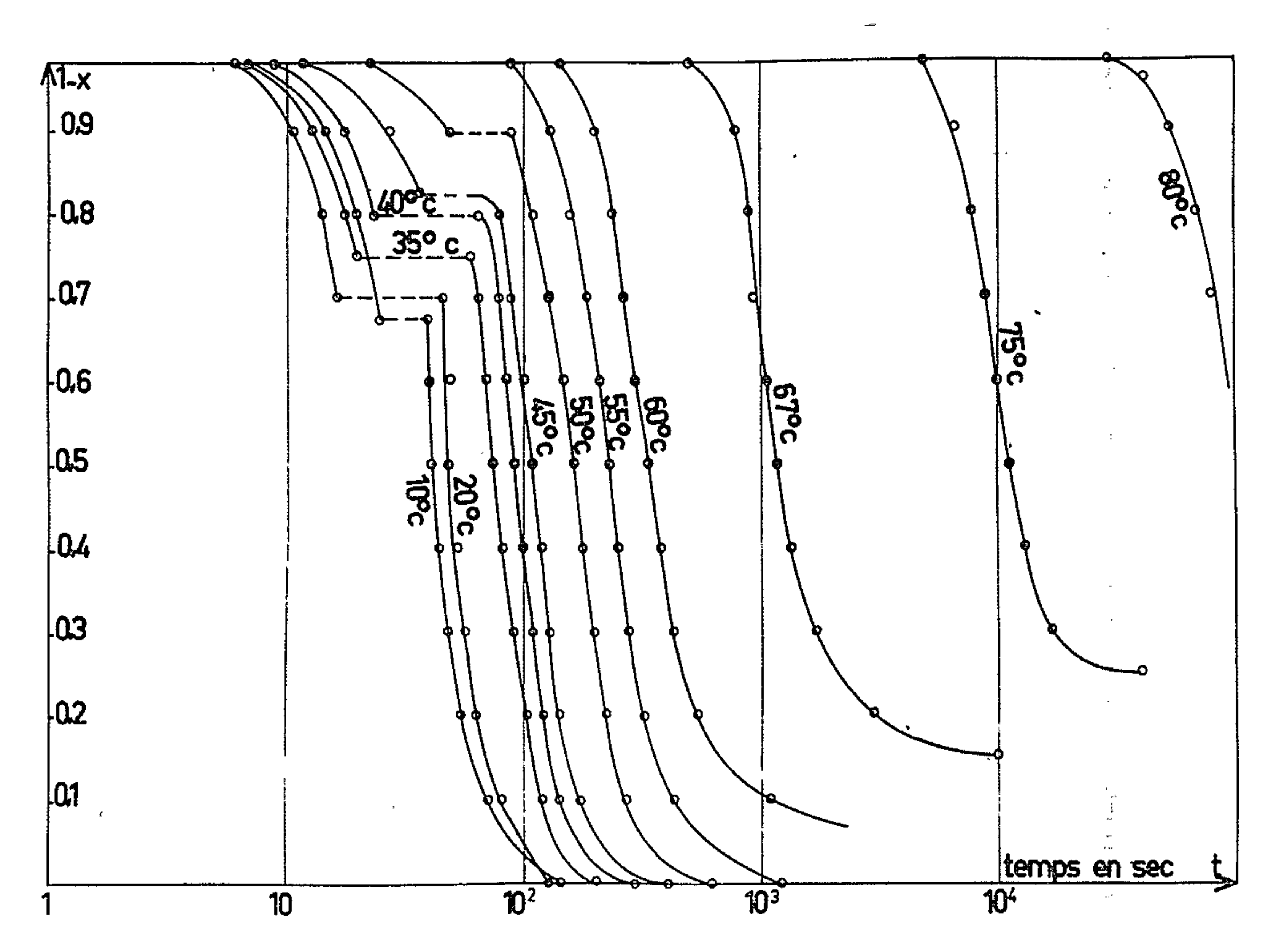


Fig. 1. — Courbes de transformation isotherme, trempe à l'huile.

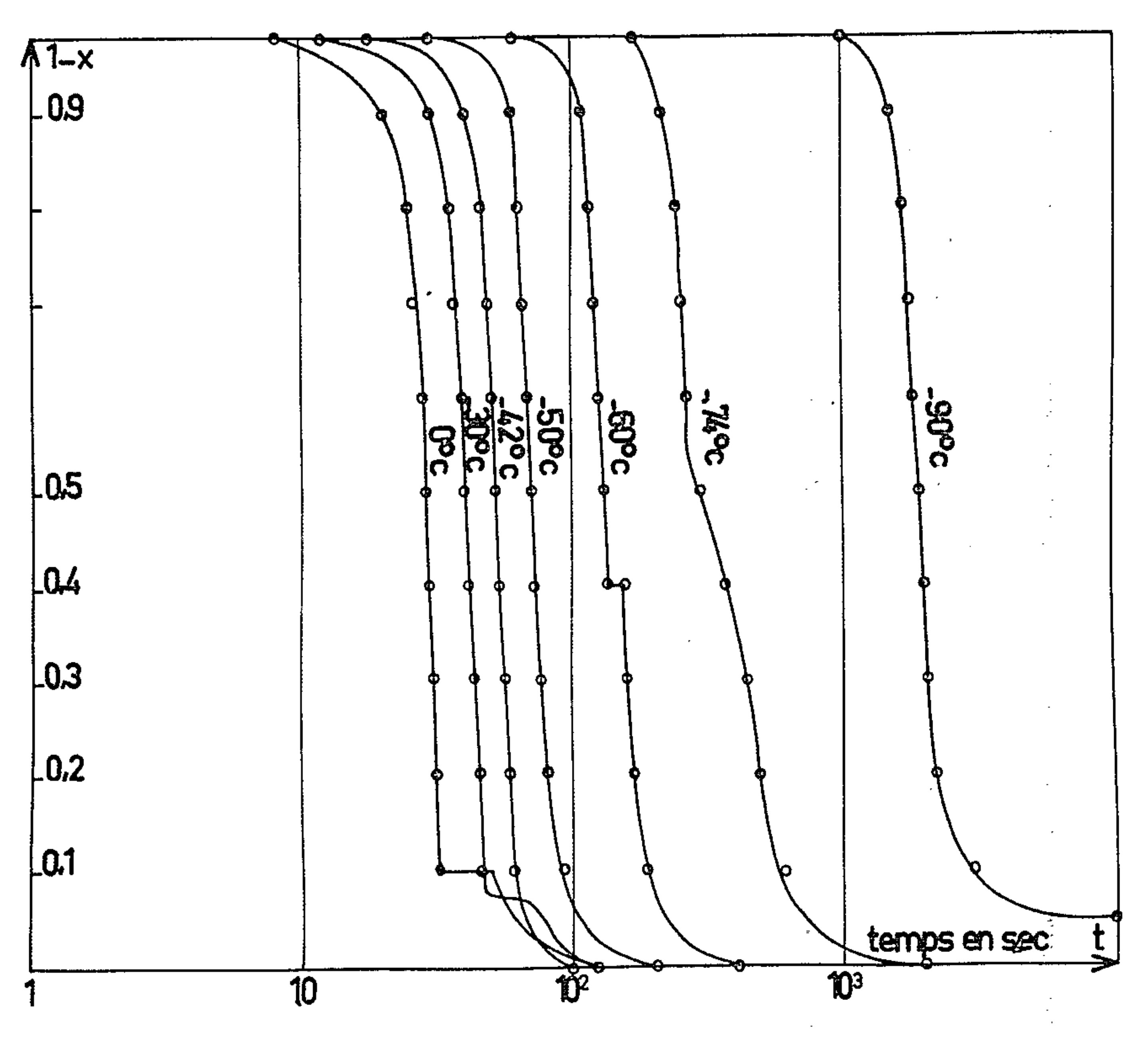


Fig. 2. — Isothermes, trempe à l'éthanol.

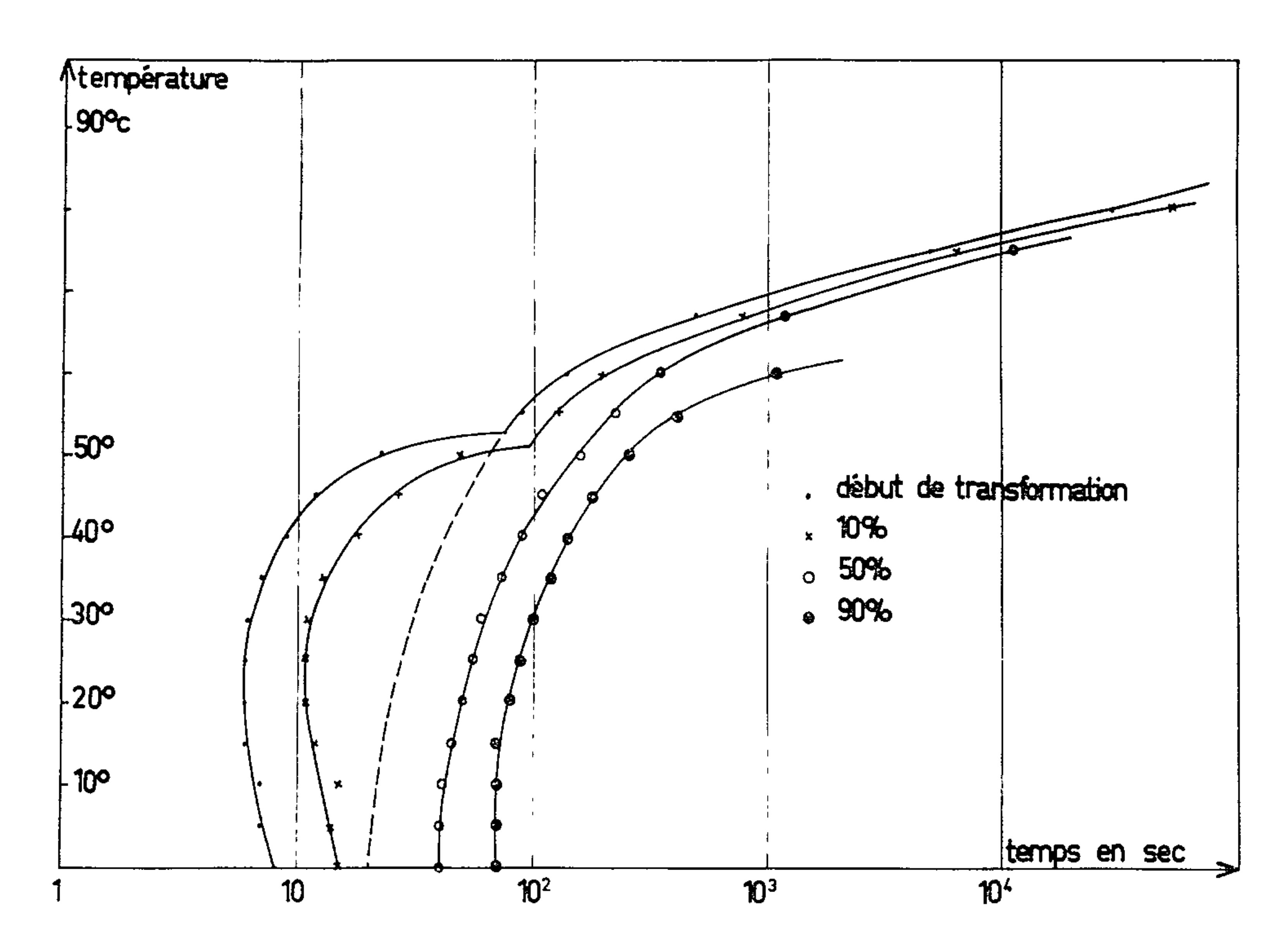


Fig. 3. — Diagramme TTT pour les hautes températures.

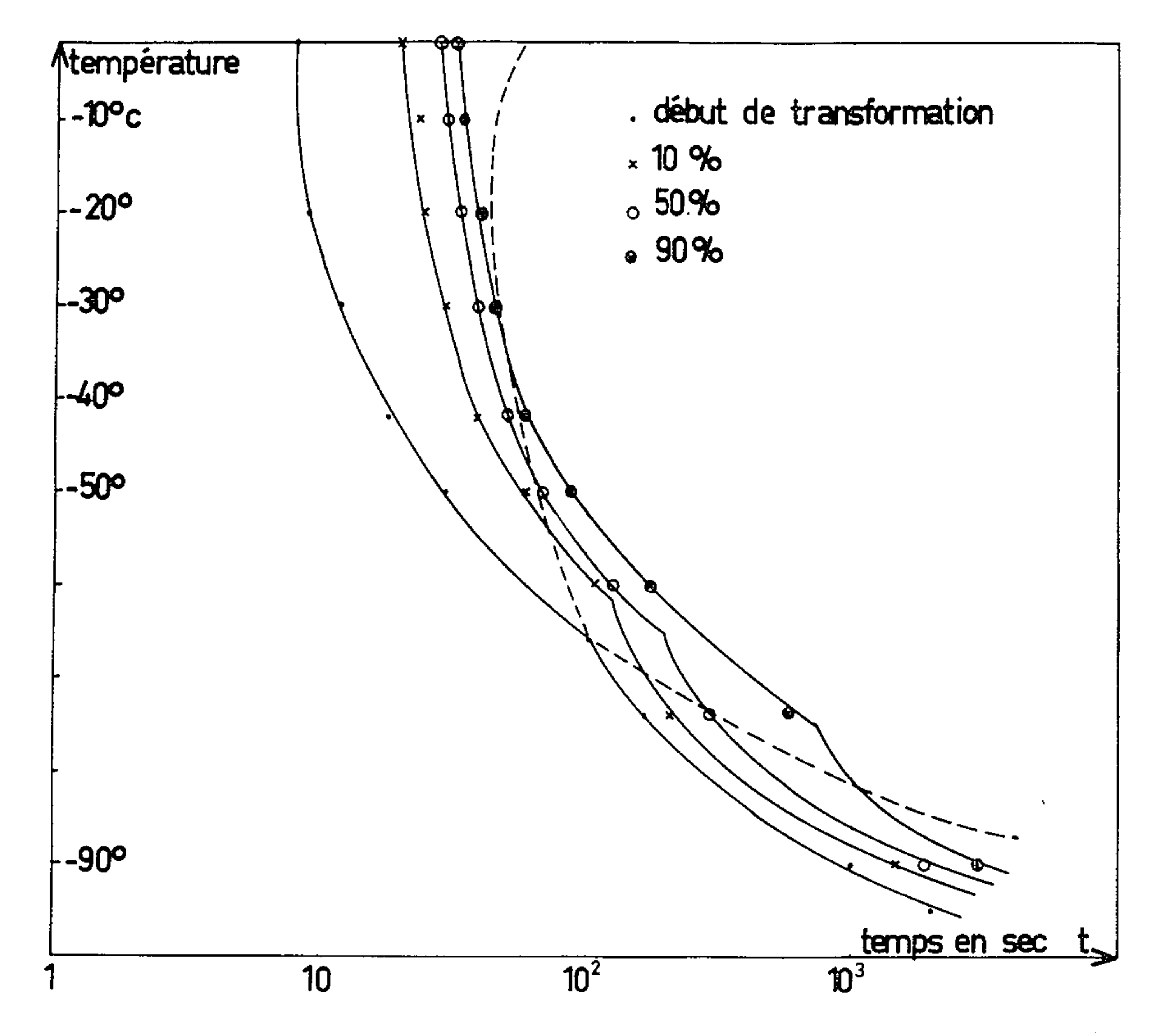


Fig. 4. — Diagramme TTT pour les basses températures.

V_β, différence de potentiel en phase β;
V_t, différence de potentiel à l'instant t.

Les figures 1 et 2 donnent l'aspect des isothermes à haute et basse température; on remarque sur certaines de ces courbes l'apparition d'un palier qui indique le passage d'un mécanisme de transformation à un autre. Le tracé du diagramme TTT (*fig.* 3 et 4) met bien en évidence la présence de deux courbes en C qui s'interpénètrent (les nez sont respectivement à 20 et — 20°C environ). En raison de la mauvaise conductibilité thermique du plutonium, la nature du bain de trempe modifie les échanges thermiques et la cinétique de la réaction; c'est pourquoi les courbes obtenues par trempe à l'huile ou à l'éthanol ne se raccordent pas parfaitement.

Au voisinage de la température de transition (au-dessus de 50°C) et à très basse température (au-dessous de — 80°C), il n'existe qu'un seul mécanisme; la transformation peut être incomplète (en particulier on stabilise la phase β par trempe à une température inférieure à — 110°C). En portant Log t en fonction de $1/T$ (t, temps nécessaire pour obtenir un certain pourcentage de transformation), on trouve une énergie d'activation égale à 11 kc/mole; cette valeur comparée à l'énergie d'activation pour l'autodiffusion déduite de la corrélation de Nachtrieb [2] ($Q = 16{,}5\,L = 12$ kc/mole) montre que la transformation se fait par diffusion. Par contre, dans l'intervalle de température restant, un deuxième mécanisme intervient; son énergie d'activation est très faible, de l'ordre de 2,6 kc/mole, ce qui suggère une transformation par cisaillement.

Ces résultats confirment l'existence de deux mécanismes dans la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du plutonium, déjà signalés dans des alliages Pu-Ti à faible teneur en Ti [3]. Une étude de l'effet de la pureté sur ce phénomène, accompagnée d'examens micrographiques, doit nous permettre de préciser ces premières données.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) B. Spriet, *J. Mat. Nucl.* (à paraître).
(2) N. H. Nachtrieb et coll., *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1189.
(3) L. G. T. Davy et J. S. White, *J. Nucl. Mat.*, 12, 1964, p. 221.

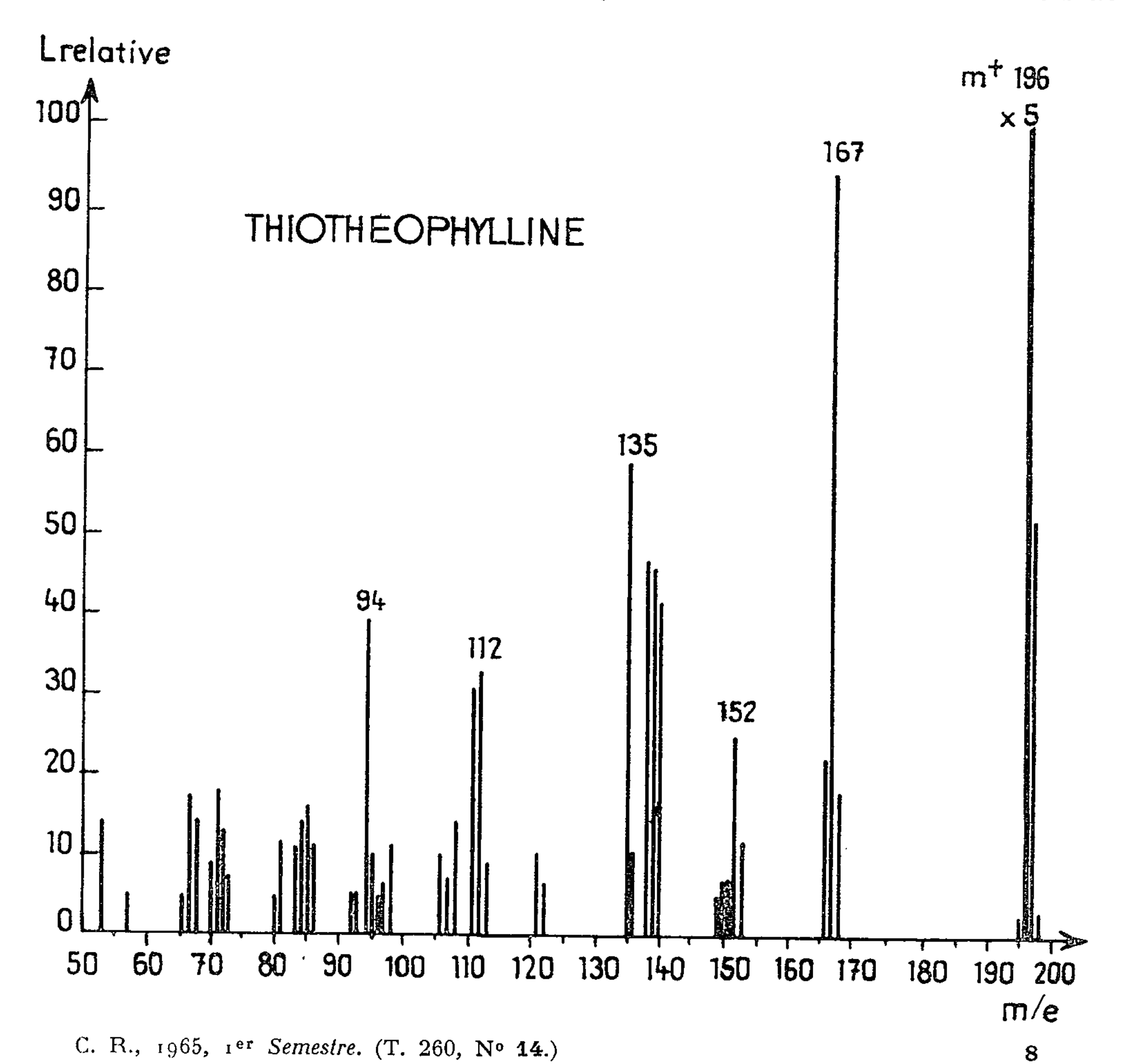
(*Services des Éléments combustibles au plutonium et d'Études radiométallurgiques, Centre d'Études Nucléaires*, B. P. 6, *Fontenay-aux-Roses*.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du spectre de masse de la thio-théophylline.* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau**, **Georges Valdener** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. René Fabre.

L'examen du spectre de masse de la thio-théophylline révèle une grande analogie entre les modes de fragmentation de cette molécule et de la théophylline.

Nous avons été conduits à étudier les spectres de masse d'un certain nombre de dérivés de la purine. Il s'agit de produits d'origine naturelle tels que les alcaloïdes : caféine, théobromine, théophylline, et de produits de synthèse étroitement apparentés à ces derniers, tels que la thio-théophylline. Celui-ci a été préparé par Mlle Le-Thi-Minh, selon la méthode décrite par Wooldridge et Slack ([1]). Ce sont les résultats obtenus dans l'étude de ce dernier composé qui font l'objet de la présente Note.

Les conditions opératoires sont les suivantes : L'appareil utilisé est un spectromètre de masse Atlas-MAT-CH 4. En raison de la faible tension de



vapeur du composé étudié, nous avons employé la source à creuset de graphite TO 4. Les largeurs des fentes de résolution de la source (0,1 mm) et du collecteur (0,07 mm) donnent à l'appareil un pouvoir séparateur de 540, avec une luminosité suffisante puisque le pic moléculaire (qui est également le pic de base) est enregistré avec une sensibilité correspondant à 1 V. La tension d'accélération des ions est de 3 kV, l'énergie de bombardement des électrons est de 70 eV. Le spectre de masse obtenu est schématisé par le diagramme ci-dessous.

Le poids moléculaire de la thio-théophylline $C_7H_8N_4OS$ est de 196,16, et sa formule développée est la suivante :

```
             S
             ||
             C
           /   \
  H3C—N          C———NH
      |          ||    |
      C          C     CH
    //  \      /   \  //
   O      N           N
          |
          CH3
```

Le spectre de masse est caractérisé par un pic moléculaire relativement très intense et un certain nombre de pics dont nous pouvons donner l'explication en fonction des processus de fragmentation et de réarrangement.

On ne constate aucune anomalie dans l'intensité des masses isotopiques $p + 1$, $p + 2$ et $p + 3$. En raison de la contribution relative aux pics dus aux ions Hg^+, ces derniers ont été éliminés dans l'établissement du spectre schématisé ci-dessus.

Le pic $p - 1$, m/e 195, est imputable à la perte d'un atome d'hydrogène de la molécule, ainsi qu'en témoigne le pic métastable 194,0 dû au processus : $196^+ \rightarrow 195^+ + H$.

On peut noter, comme dans le cas des alcaloïdes puriques, l'absence de pic $p - 15$.

Le pic m/e 167 est dû à la fragmentation suivante :

```
            ┌      S                    ┐+
            │      ||                   │
            │      C                    │
            │        \                  │
M 196  →    │          C———NH           │  + CH2=NH
            │          ||    |          │
            │      C   C     CH         │
            │ O//   \ / \  //           │
            │        N    N             │
            │        |                  │
            └        CH3                ┘
                   me/167
```

L'ion de masse 152 peut avoir deux origines, soit résulter de la perte de SC à partir de la molécule (*a*), soit provenir de *m/e* 167 par perte de CH_3 (*b*) :

(*a*) M 196 → [structure] + CS

(*b*) *m/e* 167 → [structure] + CH_3

A partir du fragment de masse 167, on peut encore expliquer la formation des fragments suivants : *m/e* 140 (par perte de N=CH), *m/e* 139 (par perte de CO) et *m/e* 135 (par perte de S); d'autre part, la perte de CO à partir du fragment *m/e* 140 conduit au pic *m/e* 112 :

m/e 140 : [structure]

m/e 139 : [structure]

m/e 135 : [structure]

m/e 112 : [structure]

Les autres fragments importants de masses inférieures à 139 peuvent s'expliquer de la façon suivante. Tout d'abord la masse 138 résulte de la perte d'un H du groupement méthyle. Une nouvelle dégradation avec perte de CS conduit à l'ion *m/e* 94 :

[structure] → [structure]

m/e 138 *m/e* 94

Ce dernier, par perte de CN ou CNH et réarrangement, conduit au squelette de l'imidazole représenté par les masses 68 et 67, puis, par perte de N à un pic de masse 53 :

$$m/e\ 68 \xrightarrow{-\mathrm{H}} \left[\begin{array}{ccc} \mathrm{C} & \text{——} & \mathrm{NH} \\ \| & & | \\ \mathrm{HC} & \diagdown_{\mathrm{N}} \diagup\!\!\!\diagup & \mathrm{CH} \end{array}\right]^+_{m/e\ 67} \xrightarrow{-\mathrm{N}} \left[\begin{array}{ccc} \mathrm{C} & \text{——} & \mathrm{NH} \\ \| & & |\cdot \\ \mathrm{HC} & & \mathrm{CH} \end{array}\right]^+_{m/e\ 53}$$

Le terme ultime de la dégradation, qui n'est pas représenté sur le spectre schématisé, est l'ion carbamide : $N{\equiv}C{-}\overset{+}{N}H_2 = m/e\ 42$.

Un pic métastable est visible sur la masse apparente 90. Deux explications peuvent en être données :

$$139^+ \rightarrow 112^+ + 27,$$

d'où un pic métastable calculé : 90,2, et

$$139^+ \rightarrow 111^+ + 28,$$

d'où un pic métastable calculé : 89,6.

Il n'est pas possible de préciser lequel des deux mécanismes entre en jeu, mais l'existence de ce pic métastable confirme la fragmentation de l'ion *m/e* 139.

Si l'on considère les résultats publiés par G. Spiteller et M. Spiteller-Friedmann (2) identiques à ceux que nous avons déjà obtenus à partir des dérivés de la purine, on constate une très grande analogie entre les modes de fragmentation de la thio-théophylline et de la théophylline.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) K. R. H. Wooldridge et R. Slack, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1863-1868.
(2) G. Spiteller et M. Spiteller-Friedman, *Monats. Chem.*, 93, 1962, p. 632-638.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e,
Gaz de France, Direction des Études et Techniques nouvelles,
Centre C-1, S. A. M.
et *Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur le dioxotétrafluoromolybdate* VI *et l'oxoperoxotétrafluoromolybdate* VI *de potassium à une molécule d'eau.* Note (*) de MM. **Raymond Weiss**, **Daniel Grandjean** et **Bernard Metz**, présentée par M. Jean Wyart.

Le dioxotétrafluoromolybdate de potassium $K_2MoO_2F_4.H_2O$ a été signalé pour la première fois, semble-t-il, par Delafontaine [1]. Piccini [2], Marchetti [3] et Mauro [4] ont étudié de façon approfondie sa préparation, ainsi que celle du percomposé correspondant $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$.

Après étude goniométrique, Scacchi [5] et Groth [6] ont émis l'hypothèse d'une isotypie des deux composés.

Afin de vérifier cette hypothèse et de préciser la position de la liaison oxygène-oxygène dans le percomposé, nous avons entrepris la détermination des structures cristallines des deux composés.

La présente Note rend compte des résultats obtenus dans l'étude chimique et radiocristallographique préliminaire.

Préparation. — Les deux composés ont été préparés selon les méthodes utilisées par Piccini [2]. Ces méthodes permettent l'obtention de cristaux bien formés.

Analyse quantitative. — Les différents éléments ont été dosés de la façon suivante : le molybdène par précipitation du trimolybdate de benzidine selon une méthode de Teller et Bye [7], le fluor selon la méthode de Willard et Winter [8] améliorée par Brunisholz et Michod [9], le potassium sous forme de perchlorate après séparation quantitative du molybdène selon la méthode de Norwitz et Codell [10]. L'eau a été dosée par thermogravimétrie et l'oxygène actif dans le cas de l'oxoperoxotétrafluomolybdate par iodométrie.

Les résultats de ces dosages sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Analyse quantitative.

	Molybdène.	Potassium.	Fluor.	Eau.	Oxygène actif.
$K_2MoO_2F_4.H_2O$:					
% moyen trouvé.....	32,02	26,15	25,46	5,91	-
	± 0,09	± 0,12	± 0,12	± 0,11	
% théorique.........	31,98	26,06	25,33	6,00	-
$K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$:					
% moyen trouvé.....	30,18	24,98	24,11	5,61	4,95
	± 0,12	± 0,12	± 0,12	± 0,06	± 0,02
% théorique.........	30,36	24,73	24,05	5,69	5,06

Étude radiocristallographique. — Le dioxotétrafluoromolybdate de potassium $K_2MoO_2F_4.H_2O$ et l'oxoperoxotétrafluoromolybdate de potas-

sium $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$ cristallisent dans le système monoclinique. Dans les deux cas, les formes principales des cristaux sont : {001}, {021}, {031}, {301}, {$\bar{3}$01} [11].

L'espace réciproque a été enregistré à l'aide d'un rétigraphe. Les paramètres cristallins ont été déterminés par indexation d'un diffractogramme, suivie d'un affinement selon une méthode de moindres carrés [12].

Les valeurs trouvées sont :

$K_2MoO_2F_4.H_2O$:

$$a = 6,214 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad b = 6,192 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 18,079 \pm 0,01 \text{ Å}, \qquad \beta = 96^\circ 16' \pm 7';$$

$K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$:

$$a = 6,308 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad b = 6,274 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 18,166 \pm 0,01 \text{ Å}, \qquad \beta = 98^\circ 20' \pm 7';$$
$$\lambda_{Cu_{K_\alpha}} = 1,5418 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale ($d_m = 2,85$ pour $K_2MoO_2F_4.H_2O$ et $d_m = 3,00$ pour $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$) conduit à quatre motifs par maille ($d_c = 2,88$ pour $K_2MoO_2F_4.H_2O$ et $d_c = 2,96$ pour $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$).

Le groupe de symétrie est dans les deux cas $P\,2_1/c$. (Extinctions systématiques relevées : réflexions $h\,0\,l$ telles que $l = 2n+1$, et $0\,k\,0$ telles que $k = 2n+1$.)

Caractérisation par spectrographie infrarouge. — Les spectres d'absorption infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer IR 21 » (2 à 15 µ). Les échantillons ont été préparés selon la méthode de la pastille de KBr. Les spectres de $K_2MoO_2F_4.H_2O$ et de

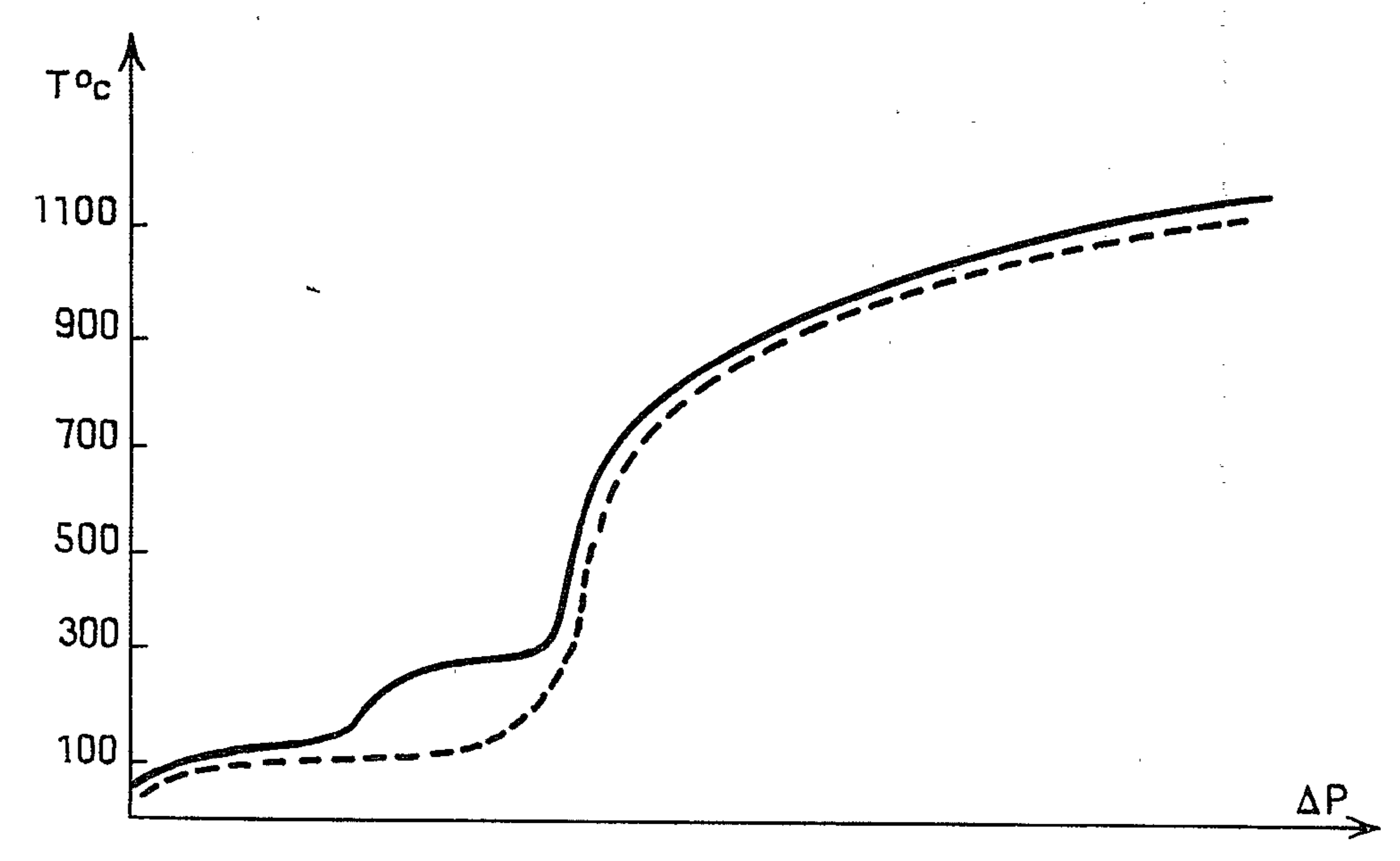


Fig. 1. — Courbes de pesées dans l'air.
——— $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$;
- - - - - $K_2MoO_2F_4.H_2O$.

$K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$ présentent pour 1620 et 3 400 cm^{-1} deux bandes d'absorption intenses caractéristiques de l'eau de cristallisation et entre 900 et 950 cm^{-1} un doublet d'absorption intense attribuable aux vibrations Mo-O ([13]).

Étude des produits de décomposition thermique. — Les courbes de pesée continue (*fig.* 1) obtenues en température régulièrement croissante dans l'air, à l'aide d'une thermobalance Stanton, ont été interprétées en admettant les mécanismes de décomposition suivants :

a. Dioxotétrafluoromolybdate.

$$K_2MoO_2F_4.H_2O \xrightarrow{100^\circ} K_2MoO_2F_4 + H_2O\nearrow$$

b. Oxoperoxotétrafluoromolybdate.

$$K_2MoO_2[O]F_4.H_2O \xrightarrow{100^\circ} K_2MoO_2[O]F_4 + H_2O\nearrow$$

$$K_2MoO_2[O]F_4 \xrightarrow{270^\circ} K_2MoO_2F_4 + \frac{1}{2}O_2\nearrow$$

$$K_2MoO_2F_4 \xrightarrow[\text{Humidité ambiante}]{\text{A partir de } 500^\circ} K_2MoO_4 + 4\,HF\nearrow$$

Le molybdate neutre de potassium K_2MoO_4 a été caractérisé par son diagramme de Debye-Scherrer; la libération d'acide fluorhydrique a été mise en évidence par voie chimique.

Conclusion. — Le dioxotétrafluoromolybdate $K_2MoO_2F_4.H_2O$ et l'oxoperoxotétrafluoromolybdate $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$ cristallisent dans le même système avec le même groupe de symétrie et des paramètres cristallins très voisins. Une isotypie est donc vraisemblable, mais seule une étude structurale complète, actuellement en cours, permettra de conclure de façon certaine.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) DELAFONTAINE, *Bibl. Univ. Arch. Sc. Phys. Nat. Genève*, 30, 1867, p. 250.
(2) G. PICCINI, *Z. Anorg. Chem.*, 1, 1892, p. 52.
(3) A. MARCHETTI, *Z. Anorg. Chem.*, 10, 1895, p. 68.
(4) F. MAURO, *Z. Anorg. Chem.*, 2, 1892, p. 25.
(5) E. SCACCHI, *C. R. Accad. Lincei Roma*, 4, 1897, p. 499.
(6) P. GROTH, *Chemische Kristallographie*, p. 598.
(7) G. TELLER, *Thèse Ingénieur Docteur*, Strasbourg, 1959.
(8) H. H. WILLARD et B. WINTER, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 5, 1933, p. 7.
(9) G. BRUNISHOLZ et J. MICHOD, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1954, p. 3.
(10) G. NORWITZ et M. CODELL, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1438.
(11) D. GRANDJEAN et R. WEISS, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1180.
(12) D. GRANDJEAN, J. P. WENDLING, R. WEISS et R. STROSSER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 86.
(13) W. E. HOBBS, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1220.

(*Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Réactions des méthylcyclopentènes en présence de sodium-benzylsodium.* Note (*) de MM. **Emanuel Gil-Av** et **Joseph Shabtai**, présentée par M. Paul Pascal.

La formation lente de méthylcyclopentane à partir du méthyl-1-cyclopentène a été observée à 200-250°C.

M. Germain a bien voulu nous communiquer la formation de méthylcyclopentane (I) au cours de ses expériences d'isomérisation du méthyl-1-cyclopentène [1], employant le sodium-benzylsodium comme catalyseur [2]. Ceci nous a amenés à réexaminer les produits d'isomérisation du méthyl-1-cyclopentène décrits préalablement [3], utilisant cette fois pour l'analyse une colonne de squalane de 50 m. Dans ces conditions chromatographiques, il a été possible de déceler à côté des méthylcyclopentènes, la présence de petites quantités du composé saturé, la concentration duquel ne dépassait pas 1-2 %.

Une différence apparente, entre les expériences de Germain, Bassery et Maurel et les nôtres, consiste en ce qu'ils ont préparé le sodium-benzylsodium par dispersion dans le toluène, tandis que nous avons employé le méthylcyclohexane. Le catalyseur entraîne avec lui une certaine quantité de solvant, et il est donc concevable que ce dernier puisse influencer le cours de la réaction et causer les rendements élevés en composé saturé observés par Germain et ses collaborateurs. Une répétition de l'isomérisation à 200°C (et 200 h), employant le toluène pour effectuer la dispersion du catalyseur, mais en opérant autrement qu'auparavant [4], n'augmentait pas la formation de I au-dessus de 2 % (calculé sur les méthylcyclopentènes récupérés).

D'autre part, en opérant à 250°C, avec la même durée de réaction que ci-dessus, le produit récupéré de l'autoclave (50 % du produit de départ, sans décomposition de la phase « catalyseur » par l'alcool) contenait 12 % de I. Le méthylcyclopentane (I) a été identifié par comparaison du pic chromatographique en question, avec le pic de I synthétique sur trois colonnes différentes contenant, comme phase stationnaire, une solution de nitrate d'argent dans l'éthylène-glycol, le sébacate de di-2-éthylhéxyle et le squalane (capillaire), respectivement.

La formation de I, observée par Germain, a donc été confirmée, bien que, dans toutes nos expériences, cette réaction fut comparativement de moindre importance. La différence entre les rendements pourrait être due à des différences de l'activité des catalyseurs ou des vitesses de l'agitation [5].

Le transfert d'hydrogène en présence de catalyseurs métal-organométalliques a été signalé auparavant seulement pour des hydrocarbures ayant un groupe phényl dans la molécule, tels que le phénylcyclohexène [6] et les dérivés diphénylés à chaîne ouverte formés dans les systèmes méthyl-

styrènes-alkylbenzènes ([7]). Il faut noter que, dans ces cas, le carbanion intermédiaire est stabilisé par résonance avec le noyau benzénique.

Par alcoolyse de la phase « catalyseur », Germain et coll. ([1]) ont réussi à démontrer la présence des dimères du méthylcyclopentadiène dans le produit. On sait que la déshydrogénation des cyclopentènes en cyclopentadiènes sur catalyseurs métalliques ou oxydes ne se fait qu'avec de faibles rendements ([8]). L'observation du transfert d'hydrogène faite dans la série des dérivés ayant un cycle à cinq atomes de carbone a donc un intérêt spécial.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) J. E. Germain, L. Bassery et R. Maurel, *Comptes rendus*, 260, 1965.

([2]) H. Pines et H. E. Eschinazi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.

([3]) J. Shabtai et E. Gil-Av, *Tetrahedron Lett.*, 9, 1964, p. 467.

([4]) Reference ([3]), Table I, note *b*. Un autoclave construit en acier inoxydable, sans jacquette de verre, a été employé dans toutes nos expériences.

([5]) Germain et ses collaborateurs (Communication privée) ont opéré avec un autoclave muni d'une jacquette de verre. Les parois de l'autoclave ne semblent donc pas influencer le cours de la réaction. *Voir*, par contre, E. Gil-Av, J. Shabtai et F. Steckel, *Chem. Ind.*, 1960, p. 1055; J. Shabtai, *Ibid.*, 1962, p. 1282.

([6]) H. Pines et M. Kobielski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1698.

([7]) H. Pines et J. Shabtai, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4220 et 4225.

([8]) *Voir*, par exemple, A. V. Grosse, J. C. Morrel et S. M. Mavity, *Ind. Ing. Chem.*, 32, 1940, p. 309; A. F. Plate et M. I. Butsev, *J. Gen. Chim. (U. S. S. R.)*, 16, 1946, p. 805; *C. A.*, 41, 1947, p. 1622.

(*The Daniel Sieff Research Institute*
et *The Weizmann Institute of Science, Rehevoth, Israël.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le bromite de lithium* $LiBrO_2$. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Bernard Tanguy**, présentée par M. Paul Pascal.

$LiBrO_2$, obtenu par action de LiBr sur $LiBrO_3$ à 190°C, est le premier bromite anhydre préparé jusqu'ici. Quelques propriétés physiques et chimiques ont permis de le caractériser.

Étudiant l'action du brome sur des solutions aqueuses de soude ou de potasse, plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation transitoire au sein de ces solutions d'ions bromite [Clarens ([1]), Engel ([2])]. Le mécanisme de l'hydrolyse du brome en milieu acide en présence d'ions Ag^+, réaction au cours de laquelle se forme notamment l'acide bromeux, a été élucidé par M.-L. Josien ([3]), puis par G. Sourisseau ([4]). Seul auteur antérieur à signaler la formation d'un bromite à l'état solide, J. Breiss obtient en 1959 dans un travail resté inédit ([5]) un composé jaune de formule voisine de $NaBrO_2, 3H_2O$ par cristallisations et redissolutions successives à partir de solutions aqueuses dans lesquelles le brome a été oxydé par la soude.

La grande instabilité de l'ion bromite en solution aqueuse nous a amenés à envisager la préparation d'un bromite par voie sèche.

La méthode utilisée résulte d'une remarque : la décomposition du bromate $LiBrO_3$ avec formation de bromure LiBr et d'oxygène débute à 250°C. L'expérience nous a montré qu'en présence de LiBr le dégagement d'oxygène se produisait dès 225°C.

L'étude radiocristallographique du système $LiBrO_3 — LiBr$ entre 190 et 225°C laisse apparaître une seule phase intermédiaire de composition $LiBrO_2$, correspondant au rapport moléculaire $LiBrO_3/LiBr = 2$

$$2LiBrO_3 + LiBr \rightarrow 3LiBrO_2.$$

Les constituants de départ, extrêmement hygroscopiques, doivent être manipulés en boîte ultra-sèche. Il est commode pour éviter les pesées en atmosphère sèche d'utiliser un excès de LiBr, qui est ensuite éliminé par dissolution dans le 1.2-diméthoxyéthane.

$LiBrO_2$ se présente sous forme d'une poudre blanche très hygroscopique. En présence d'eau il se dismute; après évaporation à sec de la solution aqueuse obtenue il reste un résidu de bromure et de bromate, la dismutation s'écrivant donc sous forme globale :

$$3BrO_2^- \rightarrow 2BrO_3^- + Br^-$$

Son pouvoir oxydant a permis un dosage iodométrique :

$$BrO_2^- + 4I^- + 4H^+ \rightarrow Br^- + 2I_2 + 2H_2O.$$

Il se décompose à son point de fusion à 225°C, avec libération d'oxygène :

$$LiBrO_2 \rightarrow LiBr + O_2.$$

Cette réaction, ainsi que la détermination analytique du brome présent, permet de vérifier la composition :

	% expér.	% théor.
Br	67,23	66,6
O	26,93	27,6
Li	5,84	5,8

Le tableau donne les raies les plus fortes du spectre Debye-Scherrer obtenu avec la raie K_α du cuivre.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$
4,78	9	3,13	17	2,46	5	1,94	11
4,31	36	2,98	10	2,36	7	1,89	9
3,90	35	2,89	100	2,29	9	1,87	15
3,77	9	2,81	6	2,19	10	1,77	8
3,69	33	2,68	6	2,16	15		
3,19	24	2,60	5	2,02	11		

La figure 1 donne une comparaison des spectres X de LiBr, $LiBrO_2$ et $LiBrO_3$.

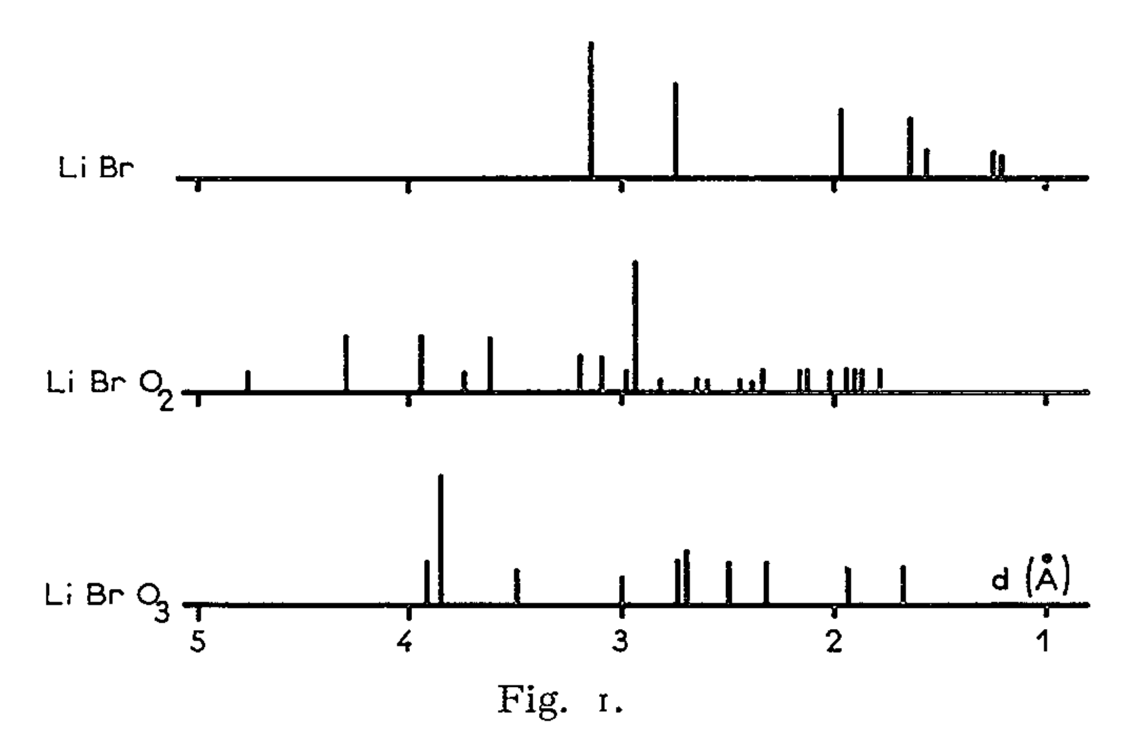


Fig. 1.

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus sur des poudres en suspension dans le nujol entre deux faces de bromoiodure de thallium ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 521 entre 4 000 et 250 cm^{-1} (*fig.* 2). Ces spectres confirment l'individualité de la phase obtenue; les vibrations du réseau dues aux ions Li^+ n'ont pas permis une attribution des bandes, dont le domaine est voisin de celui de $LiBrO_3$, mais qui sont cependant moins nombreuses [6].

L'oxygène sous pression d'une atmosphère est sans action sur $LiBrO_2$ même à son point de fusion. Le soufre est oxydé en anhydride sulfureux :

$$LiBrO_2 + S \rightarrow LiBr + SO_2 \nearrow$$

On pouvait espérer obtenir un mélange de $LiBrO_2$ et d'un bromite de sodium $NaBrO_2$ par action de LiBr sur $NaBrO_3$. La réaction, qui se produit à 200°C, correspond en fait à une double décomposition :

$$NaBrO_3 + LiBr \rightarrow LiBrO_3 + NaBr.$$

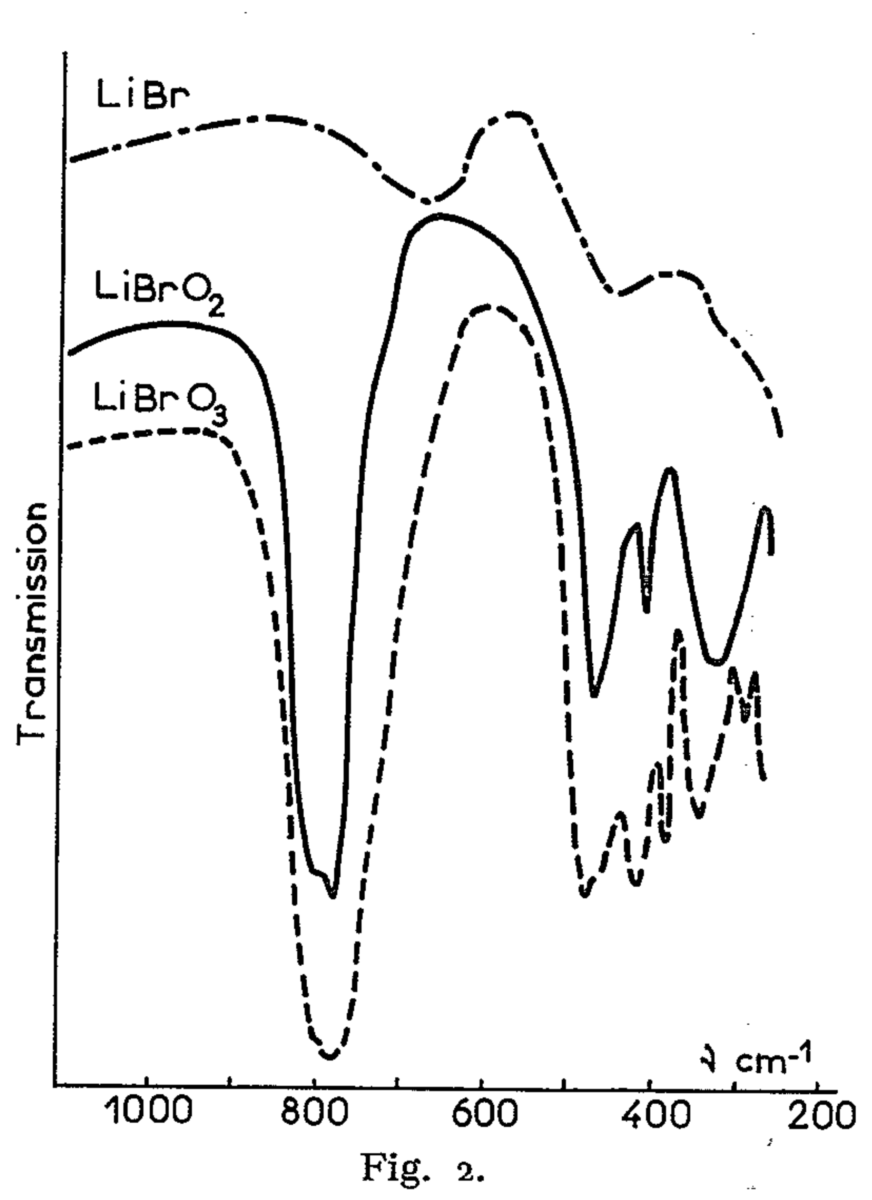


Fig. 2.

Aucune réaction de formation d'un bromite par action du bromure sur le bromate n'a pu être mise en évidence dans le cas du sodium ou du potassium. $NaBrO_3$ et $KBrO_3$ se décomposent avec libération d'oxygène avant toute réaction avec NaBr ou KBr.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. Clarens, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1998; 157, 1913, p. 216; *Thèse*, 1913.
(2) P. Engel, A. Oplatka et B. Perlmutter-Hayman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2010-2015.
(3) M.-L. Josien, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 348.
(4) G. Sourisseau, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1605.
(5) J. Breiss, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, non publiée, Strasbourg (Mulhouse), 1959.
(6) Les spectres infrarouges ont été établis en collaboration avec A. Novak du Laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(*Service de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates ammoniaco-cobalteux.*
Note (*) de MM. **Jean-Jacques Étienne** et **André Boullé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Généralisation des résultats obtenus dans l'étude des phosphates $Me_{II}NH_4PO_4xH_2O$. Pyrolyse de $CoNH_4PO_4xH_2O$ (x = 6, 1, 0) donnant $Co_2P_2O_7$ cristallisé par l'intermédiaire d'une phase amorphe; absence d'une étape correspondant à $CoHPO_4$. Préparation de $CoNH_4PO_4$ non encore isolé.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que la thermolyse des phosphates ammoniaco-métalliques $Me_{II}NH_4PO_4xH_2O$ (Me_{II} = Be, Mg, Mn) était complexe. Le phosphate $Me_{II}HPO_4$ ne constitue pas une étape intermédiaire, mais il apparaît une phase amorphe de composition variable dont l'évolution aboutit au diphosphate cristallisé $(Me_{II})_2P_2O_7$. Cette étude a été poursuivie sur d'autres sels, Me_{II} = Co, Ni, Fe, Cu, Cd, Zn en procédant aux mêmes analyses : chimique, chromatographique, radiocristallographique, thermogravimétrique (A. T. G.) et thermique différentielle (A. T. D.). La présente Note est relative aux phosphates ammoniaco-cobalteux; l'un, $CoNH_4PO_4H_2O$, a été surtout étudié à des fins analytiques, l'hexahydrate $CoNH_4PO_46H_2O$ est connu, l'existence du phosphate anhydre $CoNH_4PO_4$ au cours de l'évolution thermique des hydrates est exclue [(2), (3), (4)] tandis que celle du phosphate $CoHPO_4$ est admise (2).

1. $CoNH_4PO_46H_2O$. — Ce sel résulte de la précipitation à froid d'une solution de $CoCl_2$ par une solution de $(NH_4)_2HPO_4$ en excès. Il est instable à la température ambiante, sous vide ou sur P_2O_5 et perd de l'eau et de l'ammoniac cependant que sa couleur passe du rose au violet puis au bleu sombre; son diagramme X demeure d'abord inchangé mais l'intensité des raies diminue brusquement après maintien 4 jours sous vide ou 3 semaines sur anhydride phosphorique. Le résidu est un orthophosphate amorphe dont l'analyse indique qu'il subsiste 1,43 NH_3 et 3,22 H_2O par groupement P_2O_5 au lieu de 2NH_3 et 13 H_2O dans l'hexahydrate initial. La décomposition peut être poursuivie par chauffage, le produit restant amorphe jusqu'à 610°, température à laquelle se produit, avec un grand dégagement de chaleur et une perte de poids négligeable, la cristallisation à l'état de $Co_2P_2O_7$. Avant cette transformation, la composition de la phase amorphe est complexe; ainsi le chromatogramme d'un produit trempé à 550° indique la présence des anions mono-, di-, triphosphoriques et en plus faibles proportions, les anions tétra- et pentaphosphoriques avec parfois des anions plus condensés.

La pyrolyse de l'hexahydrate fraîchement précipité est différente suivant les conditions opératoires :

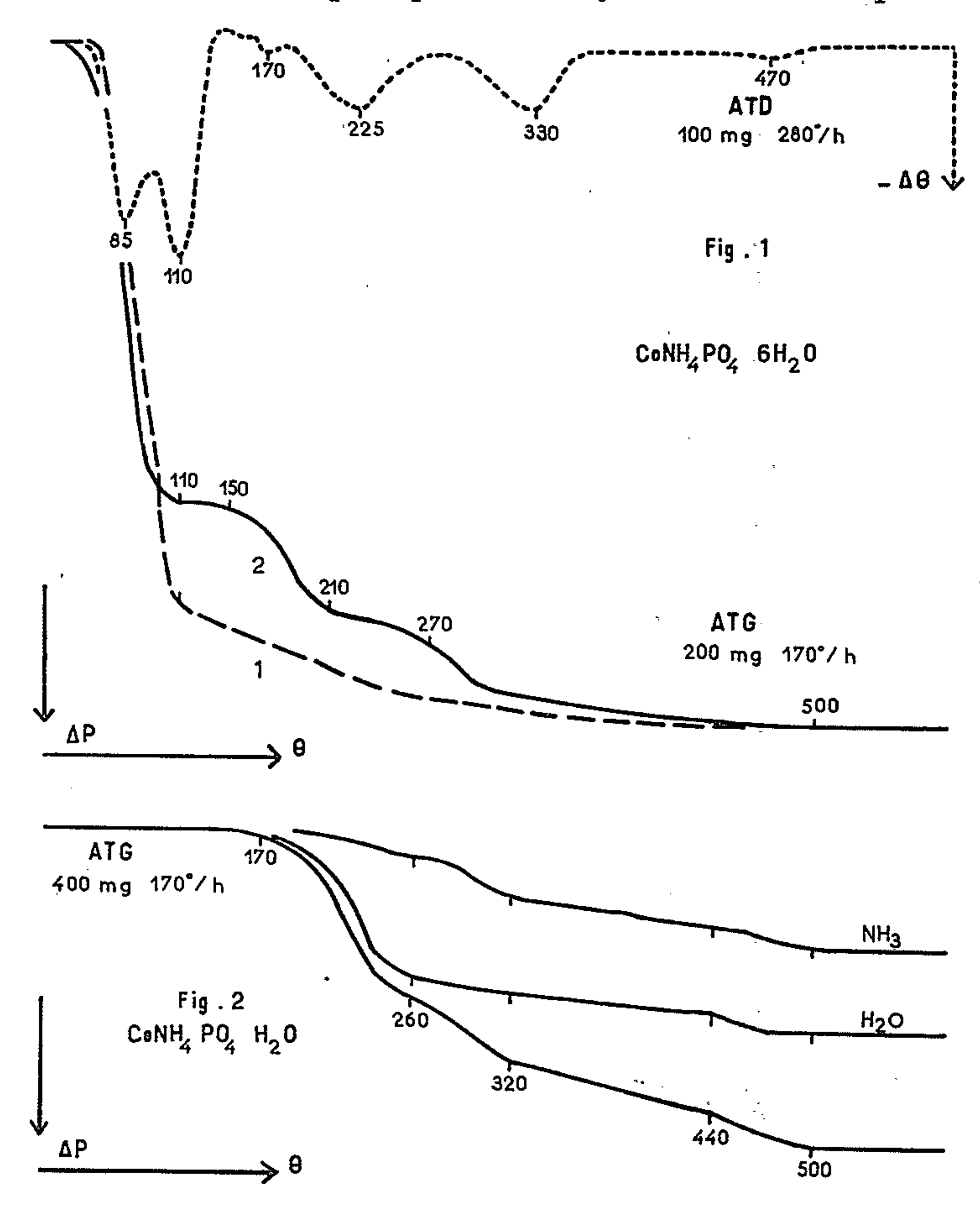
— en creuset ouvert, d'après les courbes de thermobalance (*fig.* 1, courbe 1) une perte de poids rapide a lieu de 65 à 115°, elle traduit

la formation d'un orthophosphate amorphe dont l'évolution se poursuit lentement jusqu'à 500° d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus;

— en creuset fermé, la courbe 2 (*fig.* 1) présente :

1° un palier 110-150° correspondant au monohydrate $CoNH_4PO_4H_2O$ identifié par son diagramme X et son analyse chimique;

2° un semi-palier 210-270° correspondant à un produit dont le diagramme X est celui du phosphate anhydre et la composition voisine



de celle de $CoNH_4PO_4$. La décomposition de ce sel de 270 à 480° conduit d'abord à une phase amorphe — dont l'analyse chromatographique indique la présence des anions mono-, di- et triphosphoriques (ce dernier en faibles quantités) — puis au diphosphate cristallisé $Co_2P_2O_7$.

Les transformations successives sont mises en évidence par la courbe d'A. T. D. qui présente six accidents endothermiques :

1° $CoNH_4PO_46H_2O \rightarrow CoNH_4PO_4H_2O$, les pics à 85 et 110° indiquent respectivement le changement de réseau, puis la vaporisation de l'eau;

2° $CoNH_4PO_4H_2O \rightarrow CoNH_4PO_4$, déshydratation accompagnée d'un changement de couleur qui se produit d'abord en surface (pic 170°), puis dans toute la masse (pic 225°);

3° $CoNH_4PO_4 \rightarrow$ phase amorphe (pic 330°);

4° Phase amorphe $\rightarrow Co_2P_2O_7$ (pic 470°).

Cette présentation schématique de l'évolution de l'hexahydrate doit être corrigée pour tenir compte du fait qu'après la formation du phosphate anhydre il y a, d'une part apparition de l'anion diphosphorique dès 210° et, d'autre part, dégagement simultané d'eau et d'ammoniac jusqu'à la cristallisation de $Co_2P_2O_7$.

2. $CoNH_4PO_4H_2O$. — Le monohydrate est préparé avec les mêmes réactifs que l'hexahydrate mais la précipitation a lieu à 80°. Son étude a été effectuée d'une manière analogue à celle des phosphates $Me_{II}NH_4PO_4H_2O$ (Me_{II} = Mg, Mn), en particulier l'ammoniac dégagé, au cours de l'A. T. G. (*fig.* 2) a été dosé; il est alors possible de tracer (par différence des pertes de poids : $\Delta p_{total} - \Delta p_{NH_3}$, à diverses températures) la courbe représentant sensiblement le départ de l'eau. L'évolution du produit donne lieu aux transformations suivantes confirmées par l'A. T. D. :

1° $CoNH_4PO_4H_2O \rightarrow CoNH_4PO_4$, de 170 à 260° la perte de poids est due principalement à l'eau dégagée; les diagrammes X présentent les raies du phosphate anhydre dès 175° cependant que les raies du monohydrate subsistent jusqu'à 250°; les chromatogrammes montrent que l'anion diphosphorique apparaît dès 225°;

2° $CoNH_4PO_4 \rightarrow$ phase amorphe. Le phosphate anhydre se décompose d'abord rapidement de 260 à 320° en perdant surtout NH_3 puis lentement, jusqu'à 440° avec élimination de NH_3 et H_2O; dès 390°, les raies de $CoNH_4PO_4$ ne sont plus visibles sur les diagrammes X.

Le domaine de la phase amorphe s'étend de 390 à 415° et d'après les chromatogrammes elle contient des anions mono-, di- et triphosphoriques; or ces mêmes anions sont décelés dans des produits trempés en dehors de l'intervalle précédent, ce qui laisse supposer que la phase amorphe coexiste avec le phosphate anhydre à $340° < \theta < 390°$ et avec le diphosphate à $415° < \theta < 430°$. Au point de vue composition, signalons qu'un produit amorphe, résultant d'un chauffage isotherme à 400°, contient encore 0,36 NH_3 et 0,22 H_2O par groupement P_2O_5;

3° Phase amorphe $\rightarrow Co_2P_2O_7$, la transformation correspond au dégagement rapide de 440 à 550° de l'ammoniac et de l'eau encore présents. Le diphosphate pur et bien cristallisé peut être obtenu par chauffage isotherme dès 500°.

Il existe un composé inconnu caractérisé par quelques raies larges et floues sur les diagrammes X de produits résultant de chauffages à 180° du phosphate monohydraté. Ce traitement ne provoque qu'un faible départ d'ammoniac mais suffit à entraîner la disparition du réseau du monohydrate.

3. $CoNH_4PO_4$. — Ce composé nouveau, de couleur bleu sombre est obtenu par chauffage du phosphate monohydraté dans un courant d'ammoniac à 260° pendant 7 h. Il est pur d'après les analyses chimique

et chromatographique; les résultats des dosages sont les suivants : perte au feu, 15,13 % (théorie 15,11); NH_3, 9,87 (9,88); P_2O_5, 41,15 (41,28); CoO, 43,56 (43,59).

Le diagramme X traduit l'isomorphisme avec $ZnNH_4PO_4$ connu; les principales distances réticulaires (en Å) sont les suivantes : 9,06 (f); 6,29 (F); 4,66 (F); 4,52 (f); 4,39 (F); 3,23 (m); 3,19 (m); 3,16 (ff); 3,13 (ff); 2,79 (f); 2,73 (m); 2,68 (m); 1,95 (f).

La pyrolyse, d'après les courbes d'A. T. G., se traduit par un départ simultané d'eau et d'ammoniac de 230 à 500°. L'examen des diagrammes X des produits trempés au cours de la décomposition indique que l'évolution est la suivante :

1° 270-400°, disparition progressive du phosphate anhydre mais parallèlement de 270 à 350° présence du composé inconnu signalé ci-dessus;

2° 400-415°, existence d'une phase amorphe contenant les anions mono-, di- et triphosphoriques;

3° 415-500°, formation de $Co_2P_2O_7$, pur à $\theta > 500°$.

En résumé, les résultats obtenus antérieurement dans l'étude de la pyrolyse des phosphates $Me_{II}NH_4PO_4xH_2O$ sont confirmés dans le cas du cobalt. La décomposition s'effectue avec dégagement simultané d'eau et d'ammoniac, le phosphate $CoHPO_4$ ne constituant pas une étape intermédiaire; par contre, on observe l'existence d'une phase amorphe (contenant différents anions mono- et polyphosphoriques) dont la complexité et le domaine d'existence varient avec la température et suivant que le produit initial est l'hexa-, le monohydrate ou le phosphate anhydre. La formation du diphosphate $Co_2P_2O_7$ a toujours lieu, comme nous l'avons déjà signalé, à partir d'une phase amorphe.

Les recherches en cours : 1° sur les orthophosphates : $CoHPO_4$ [qui peut être obtenu par une méthode déjà décrite (5)] et $Co_3(PO_4)_2 8H_2O$; 2° sur les diphosphates $Co_2P_2O_7xH_2O$ précipités, ont déjà montré que l'évolution thermique de tous ces composés comporte la formation intermédiaire d'une phase amorphe précédant le passage à la forme stable à haute température.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J.-J. Étienne, A. de Sallier Dupin et A. Boullé, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 172.
(2) H. Basset et W. Bedwell, *J. Chem. Soc. London*, 136, 1963, p. 854.
(3) Cl. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ., Amsterdam, 1963.
(4) L. Erdey et G. Liptay, *Period. Polytech. chem. Engng. Hongr.*, 5, 1961, p. 209-217.
(5) A. de Sallier Dupin et A. Boullé, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.

(*Laboratoire de Chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention d'oxynitrures de chrome.* Note (*) de MM. **Marc P. Roubin** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

En soumettant à un courant d'ammoniac et d'hydrogène, des oxalates complexes ou des hydroxydes de chrome au cours de leur pyrolyse et en maintenant l'action du mélange nitrurant à des températures comprises entre 600 et 1000°C, les auteurs obtiennent des oxynitrures CrN_xO_y à réseau cubique faces centrées. Les nitrures de chrome exempts d'oxygène ne peuvent être préparés dans de telles conditions. Un chauffage prolongé des phases oxynitrurées en atmosphère d'hydrogène conduit à du chrome presque pur.

La préparation des deux nitrures de chrome CrN et Cr_2N consiste le plus souvent à faire réagir de l'ammoniac ou de l'azote sur du chrome métallique. S'il peut paraître avantageux d'augmenter la vitesse de nitruration par élévation de la température de réaction, on se heurte alors à la dissociation du nitrure formé; la décomposition de CrN devient en effet appréciable dès 800°C [1]. C'est précisément pour cette raison que Verkhoglyadova [2], en partant de métal et d'azote, est contraint, soit d'opérer à 900°C pour aboutir au nitrure CrN, soit de procéder à un chauffage à 1200°C suivi d'une trempe afin d'obtenir du nitrure Cr_2N exempt de CrN. Par ailleurs, on a avantage à utiliser du chrome pulvérulent pour assurer un meilleur contact entre les réactifs; cependant la formation de couches de nitrure autour des grains métalliques nécessite des périodes de chauffage prolongées entrecoupées de broyages successifs pour arriver à une réaction complète.

A notre connaissance la nitruration des composés oxygénés du chrome ne semble pas avoir jusqu'ici retenu l'attention; seule une publication ancienne de Guntz [3] signale que le chlorure de chromyle peut réagir avec de l'ammoniac pour donner du nitrure. Quant au sesquioxyde de chrome, en raison de son caractère réfractaire et l'état bien cristallisé sous lequel il se trouve généralement, il ne peut réagir facilement ni avec l'ammoniac ni avec l'azote. Il n'est donc pas étonnant que l'existence des oxynitrures de chrome ne pouvant se former par cette voie, pas plus que par nitruration et oxydation ménagée du chrome, n'ait jamais été mentionnée jusqu'à présent.

Nous avons nous-mêmes étudié l'action de l'ammoniac sur un oxyde de chrome réactif provenant de la décomposition d'un sel organique complexe : $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)]_3$, 3 H_2O ou de la déshydratation d'un oxyde de chrome (III) hydraté. Dans ce but, le produit de départ était soumis à une pyrolyse dans un courant gazeux constitué par de l'ammoniac (10 l/h) et de l'hydrogène (10 l/h) depuis 25°C jusqu'à une température comprise entre 600 et 1000°C, puis maintenu à cette température pendant 20 h dans la même atmosphère de nitruration. La composition

et la nature des phases présentes dans les différents résidus obtenus ont été déterminées par analyses chimiques et radiocristallographiques.

Quelques-uns de nos résultats, rassemblés dans le tableau I, montrent qu'un sesquioxyde de chrome réactif fourni par la pyrolyse du sel complexe $(NH_4)_3\,[Cr(C_2O_4)_3]$ réagit avec l'ammoniac *dès* 600°C.

TABLEAU I.

		Produits obtenus.				
		Analyse chimique (%).				
Essai.	Température (°C).	Cr.	N.	O.	Formule.	Analyse radiocristallographique.
1.........	600	73,75	16,0	10,2	-	C (raies larges)
2.........	700	76,77	19,9	3,3	$CrN_{0,96}O_{0,13}$	C
3.........	800	78,90	18,3	2,8	$CrN_{0,86}O_{0,11}$	C
4.........	900	78,15	17,2	4,65	-	C + R (traces)
5.........	1000	73,4	6,5	20,1	-	C + R + H

C, phase cubique faces centrées correspondant à celle de CrN.
H, phase hexagonale correspondant à celle de Cr_2N.
R, phase rhomboédrique correspondant à celle de Cr_2O_3.

En réalité, les produits préparés à cette température relativement basse sont constitués non seulement par la phase cubique C, finement cristallisée, correspondant à celle du nitrure CrN mais aussi par de l'oxyde de chrome, qui n'a pas encore réagi avec l'ammoniac. Cette phase dénuée de toute organisation cristalline n'apparaît pas sur les clichés de diffraction X dans ces conditions; on peut la faire cristalliser, par contre, en soumettant le résidu de la nitruration obtenu à 600°C à un recuit à 800°C, en atmosphère d'azote, et la déceler par analyse radiocristallographique; nous avons pu vérifier, en effet, que pendant un tel traitement l'azote n'exerce aucune action nitrurante.

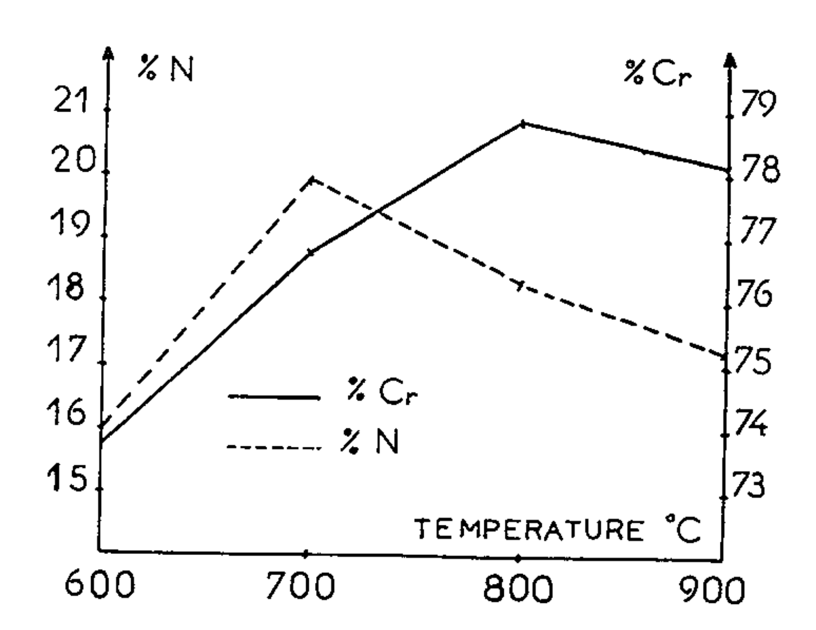
Par contre, les analyses chimiques et radiocristallographiques effectuées sur les produits bien cristallisés obtenus entre 700 et 800°C montrent qu'on a affaire à de *véritables oxynitrures de chrome* qui peuvent retenir dans leur réseau cristallin des proportions notables d'oxygène.

La nitruration effectuée à plus haute température conduit à des résidus polyphasés dans lesquels on trouve, à côté du nitrure CrN, de faibles quantités de sesquioxyde Cr_2O_3 si l'on opère à 900°C. A 1000°C, le produit obtenu est constitué par un mélange des nitrures CrN, Cr_2N et de l'oxyde Cr_2O_3.

La figure représente les variations des quantités d'azote et de métal qui entrent dans la composition des différents produits préparés en fonction de leur température d'obtention. Ces courbes font apparaître un maximum pour le pourcentage d'azote à 700°C et pour celui de métal à 800°C; elles définissent ainsi un domaine de température (700-800°C) favorable à la formation des oxynitrures de chrome.

Ces résultats font ressortir l'importance de la réactivité vis-à-vis de l'ammoniac, présentée par un oxyde de chrome encore mal organisé. C'est finalement surtout parce qu'une telle phase perd sa réactivité lorsqu'elle cristallise sous l'effet d'une élévation de température que la proportion d'azote fixé devient moins importante et que le sesquioxyde Cr_2O_3 apparaît dans les résidus obtenus à 900 et 1000°C. La dissociation de l'oxynitrure de chrome, déjà sensible dès 800°C, contribue également à abaisser la teneur en azote des produits provenant de la nitruration de l'oxalate complexe à partir de 800°C et provoque l'apparition du nitrure Cr_2N si la nitruration est effectuée à 1000°C.

Comme l'un d'entre nous [4] a pu le montrer par ailleurs, le comportement de l'oxyde hydraté de chrome (III) vis-à-vis de la nitruration est voisin de celui du sel complexe $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]$, 3 H_2O. Toutefois il



faut mentionner que cet oxyde hydraté réagit moins facilement avec l'ammoniac et conduit en général à des oxynitrures de chrome plus riches en oxygène dans les mêmes conditions. Ainsi, lorsqu'on opère à 700°C le sel organique complexe permet d'arriver à l'oxynitrure $CrN_{0,96}O_{0,13}$ tandis que l'oxyde hydraté conduit à un composé moins riche en azote, $CrN_{0,86}O_{0,26}$.

Nos conditions de travail ne nous ont pas permis de préparer du nitrure pur CrN exempt d'oxygène. En effet, si nous prolongeons la durée du traitement par l'ammoniac à 700°C jusqu'à une soixantaine d'heures, nous aboutissons encore à un composé : $CrN_{0,91}O_{0,09}$ contenant encore 2 % d'oxygène. Par ailleurs, l'oxynitrure de formule $CrN_{0,96}O_{0,13}$ obtenu à 700°C perd une partie de son azote s'il est soumis à un traitement de nitruration par l'ammoniac et l'hydrogène à plus haute température (800 ou 900°C).

La relative facilité avec laquelle l'azote peut être éliminé du réseau cubique de l'oxynitrure a été démontrée par les expériences suivantes : En soumettant les différents oxynitrures de chrome obtenus comme indiqué précédemment, à un chauffage à 1000°C pendant une cinquantaine d'heures dans un courant d'hydrogène, on aboutit à une poudre gris

foncé de chrome métallique à 99 % de pureté. Nous avons également constaté que les mélanges intimes des phases CrN, Cr_2O_3, et Cr_2N obtenus entre 900 et 1000°C, traités dans les mêmes conditions, conduisaient encore à un résidu de métal, un peu moins pur toutefois (97-98 %).

En définitive, nos résultats font apparaître l'importance de la réactivité de l'oxyde de chrome lorsqu'il s'agit de le combiner avec l'ammoniac. Une telle réaction résulte de la compétition qui s'établit entre trois phénomènes : la nitruration proprement dite, la cristallisation de l'oxyde qui n'a pas encore réagi et la dissociation du nitrure déjà formé.

Parmi les composés obtenus, nous avons pu mettre en évidence des oxynitrures de chrome auxquels on peut attribuer la formule générale suivante :

$$CrN_xO_y \begin{cases} 0,8 < x < 0,9, \\ 0,1 < y < 0,2. \end{cases}$$

A notre connaissance, ces phases n'avaient jamais été signalées jusqu'à présent.

La stabilité thermique médiocre des différents nitrures et oxynitrures de chrome ainsi préparés peut être mise à profit pour obtenir du chrome métallique relativement pur (98-99 %).

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 26, 1929, p. 202-218.
(2) T. S. VERKHOGLYADOVA, T. V. DUBOVIK et G. V. SAMSONOV, *Poroshkovaya Met., Akad. Nauk. Ukr. S. S. R.*, 1, 1961, p. 9-20.
(3) A. N. GUNTZ, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 739.
(4) M. P. ROUBIN, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyanates et iminocarbonates dérivés de p-diphénols tertiobutylés.* Note de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude comparative de la réactivité vis-à-vis des halogénures de cyanogène, des fonctions phénoliques de différents diphénols tertiobutylés.

Dans le cadre d'une étude [1] sur les cyanates vrais et sur les iminocarbonates dérivés de mono et diphénols substitués, entre autres par des groupes encombrants, nous avons été amenés à examiner l'effet de l'empêchement stérique sur la nature et sur la réactivité chimique des produits formés lors de l'action des halogénures de cyanogène, d'une part sur les dérivés métalliques de diphénols empêchés et d'autre part sur ces diphénols libres, en présence d'amine tertiaire [2].

Dans une première série d'essais, qui a porté sur le tétratertiobutyl-2.6.2'.6' dihydroxy-1.1' diphényle (A), la ditertiobutyl-2.6 hydroquinone (B), la ditertiobutyl-2.5 hydroquinone (C) et leurs dérivés lithiens, nous avons observé que le bromure de cyanogène agit sur le dérivé dilithien

(A) (B) (C)

$R = C(CH_3)_3$

du composé (A) en donnant naissance, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, à un dicyanate stable (D) :

$$LiO-C_6H_2R_2-C_6H_2R_2-OLi \xrightarrow{2\,BrCN} N{\equiv}C-O-C_6H_2R_2-C_6H_2R_2-O-C{\equiv}N$$

(D)

mais qu'il est sans action sur le diphénol en présence d'amine tertiaire. Le dicyanate ainsi formé résiste à l'action prolongée d'une solution toluénique de pentachlorophénol, à ébullition et même au chauffage dans le phénol à 190°C et dans l'éthylène glycol à ébullition, alors que les cyanates des phénols non empêchés et même ceux de deux phénols substitués par le groupe phényle encombrant en positions o.o', les diphényl-2.6 et triphényl-2.4.6 phénol, réagissent aisément avec les phénols non empêchés et avec les alcools, en donnant des iminocarbonates. L'inertie du dicyanato-1.1' tétratertiobutyl-2.6.2'.6' diphényle vis-à-vis des phénols et glycols marque l'importance particulière de l'empêchement stérique dû à la présence de groupes tertiobutyles en positions o.o'.

Nous avons noté ensuite que le dérivé dilithien du composé (B) est transformé par le bromure de cyanogène en un composé résineux, coloré, de composition mal définie et que la ditertiobutyl-2.6 hydroquinone libre, sous l'action du bromure de cyanogène en présence d'amine tertiaire conduit, par contre, à l'hydroxy-1 cyanato-4 ditertiobutyl-2.6 phényle (E).

Enfin, il nous est apparu que le dérivé dilithien de la ditertiobutyl-2.5 hydroquinone en présence du diphénol, se comporte vis-à-vis du bromure de cyanogène comme les dérivés métalliques de diphénol non empêchés en conduisant à un polyiminocarbonate d'aryle (F), alors que l'ester dicyanique se forme normalement par action du bromure de cyanogène sur la ditertiobutyl-2.5 hydroquinone en présence d'amine tertiaire (G) :

(E) (F) (G)

Modes opératoires. — *a. Dicyanato-1.1'tétratertiobutyl-2.6.2'6' diphényle* (D). — Le diphénol de départ est préparé par oxydation au moyen de l'air d'une solution alcoolique de ditertiobutyl-2.6 phénol en milieu alcalin suivie de la réduction de la tétratertiobutyl-2.6.2'.6' diphénoquinone ainsi obtenue, au moyen d'une solution d'hydrosulfite de sodium en milieu neutre vers 80°C ([3]). Le diphénol recristallisé dans l'éthanol fond à 185°C.

4,5 g (0,011 mol-g) de dihydroxy-1.1' tétratertiobutyl-2.6.2'.6' diphényle en solution dans 150 ml d'éther anhydre sont ajoutés à température ordinaire à une solution de 0,022 mol-g de phényl-lithium dans 100 ml d'éther sec sous atmosphère d'azote et sous forte agitation. On continue à agiter pendant 1 h à la même température, puis on refroidit le mélange vers 0°C et l'on y introduit une solution éthérée de 2,4 g (0,022 mol-g) de bromure de cyanogène. On filtre, évacue le solvant et le résidu est extrait à l'heptane à ébullition. Par refroidissement de cette solution, on obtient 3,7 g de petits cristaux légèrement teintés en jaune, fondant à 263°C (Rdt 80 % par rapport à la théorie). Ce composé est soluble à froid dans le benzène, à chaud dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'éthanol.

Analyse : $C_{30}H_{40}N_2O_2$; calculé %, C 78,21 ; H 8,75 ; N 6,08 ; trouvé %, C 77,93 ; H 9,03 ; N 6,20.

Spectre dans l'infrarouge : bandes —OCN à 2 240 et 2 270 cm^{-1} ; bande —C—O—C à 1185 cm^{-1}.

Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, le dicyanate est scindé en conduisant au diphénol correspondant qui, dans ce milieu alcalin s'oxyde immédiatement en tétratertiobutyl-2.6.2'.6' diphénoquinone. Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué en milieu alcoolique il est hydraté en carbamate :

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_2R_2-C_6H_2R_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

Analyse : $C_{30}H_{44}N_2O_4$; calculé %, C 72,54; H 8,93; N 5,64; trouvé %, C 71,99; H 9,3; N 5,65.

b. Hydroxy-1 cyanato-4 ditertiobutyl-2.6 phényle (E). — 4,4 g (0,02 mol-g) de ditertiobutyl-2.6 hydroquinone sont dissous dans 50 ml d'acétone, on y ajoute 2,4 g (0,022 mol-g) de bromure de cyanogène et l'on introduit goutte à goutte dans cette solution maintenue à 0°C et agitée, 2,2 g de triéthylamine. On continue à agiter pendant 30 mn puis on verse la masse réactionnelle dans 200 ml d'eau glacée. Le produit huileux formé est décanté et repris au tétrachlorure de carbone. Après avoir séché sur chlorure de calcium, on évacue le solvant et l'on recristallise le résidu dans l'éther de pétrole (É 40-70°).

Analyse : $C_{15}H_{21}NO_2$; calculé %, C 72,84; H 8,57; N 5,67; trouvé %, C 72,24; H 8,46; N 5,75.

L'hydroxy-1 cyanato-4 ditertiobutyl-2.6 phényle chauffé avec la quantité stœchiométrique de ditertiobutyl-2.6 hydroquinone en milieu de benzène à ébullition et en présence de quelques gouttes de triéthylamine, donne l'iminocarbonate de bis-(hydroxy-1 ditertiobutyl-2.6 phényle) (H) :

Analyse : $C_{29}H_{43}NO_4$; calculé %, C 74,14; H 9,23; N 2,98; trouvé %, C 74,20; H 9,22; N 3,09.

Par ailleurs, chauffé avec l'acide chlorhydrique à 20 %, il est hydraté en carbamate (I) :

$$HO-C_6H_2R_2-O-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-O-C_6H_2R_2-OH \quad (F\ 250°C.)$$

(H)

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_2R_2-OH \quad (F\ 165°C.)$$

(I)

Analyse : $C_{15}H_{23}NO_3$; calculé %, C 67,90; H 8,73; N 5,28; trouvé %, C 67,79; H 8,56; N 5,33.

c. Polyiminocarbonate de ditertiobutyl-2.5 phénylène (F). — Le dérivé dilithien de la ditertiobutyl-2.5 hydroquinone, préparé comme celui du

composé (A), est mis en contact avec le bromure de cyanogène. Après évacuation du solvant, on lave à l'alcool éthylique bouillant pour éliminer les traces de produits qui n'ont pas réagit et l'on sèche à 100°C. Le poly-iminocarbonate est soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone et insoluble dans le méthanol et l'éthanol. Il se ramollit vers 260° et fond vers 280°C.

Analyse pour le motif $C_{15}H_{21}NO_2$; calculé %, C 72,84; H 8,57; N 5,67; trouvé %, C 72,41; H 9,4; N 5,8.

d. Dicyanato-1.4 ditertiobutyl-2.5 phényle (G). — Nous mettons en œuvre 2 mol-g de bromure de cyanogène et 2 mol-g de triéthylamine pour 1 mol-g de ditertiobutyl-2.5 hydroquinone; le mode opératoire est analogue à celui que nous avons utilisé dans la préparation du composé (E). Le produit brut de réaction est extrait à froid avec une quantité suffisante d'éther de pétrole et il est recristallisé dans le même salvant F 130°C.

Analyse : $C_{16}H_{20}N_2O_2$; calculé %, C 70,56; H 7,40; N 10,29; trouvé %, C 70,74; H 7,80; N 9,98.

Le dicarbamate correspondant se forme par la méthode habituelle de chauffage avec un acide minéral dilué en milieu acétonique (HCl à 20 %).

$H_2N-C(=O)-O-C_6H_2R_2-O-C(=O)-NH_2$

Analyse : $C_{16}H_{24}N_2O_4$; calculé %, C 62,32; H 7,84; N 9,09; trouvé %, C 61,98; H 7,86; N 8,81.

Le dicyanato-1.4 ditertiobutyl-2.5 phényle réagit avec le pentachlorophénol pour conduire au diiminocarbonate symétrique correspondant. Ce qui prouve que les groupes tertiobutyles en positions 2 et 5 n'ont aucune influence sur la réactivité du groupe cyanate.

$C_6Cl_5-O-C(=NH)-O-C_6H_2R_2-O-C(=NH)-O-C_6Cl_5$ (F 255°C.)

Analyse : $C_{28}H_{22}Cl_{10}N_2O_4$; calculé %, C 41,78; H 2,75; Cl 44,02; N 3,48; trouvé %, C 41,94; H 2,76; Cl 43,66; N 3,6.

(1) M. HEDAYATULLAH et L. DENIVELLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4029; 258, 1964, p. 606 et 260, 1965, p. 2839.

(2) E. GRIGAT et R. PÜTTER, *Ber.*, 97, 1964, p. 3012 et suiv.

(3) M. S. KHARASCH et B. S. JOSHI, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1441.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action des acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les esters β-cétoniques*. Note (*) de Mme **Helena Strzelecka** et M. **Michel Simalty-Siemiatycki**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acylméthylènetriphénylphosphoranes réagissent avec les esters β-cétoniques, dans les conditions où ces derniers perdent une molécule d'alcool, pour donner le mélange des pyrones-4 et des acylméthylène-4-pyrannes. Le mécanisme de cette réaction est proposé.

Nous avons déjà signalé que les acylméthylènetriphénylphosphoranes (I) réagissent avec le dibenzoylallène (II) pour donner le benzoylméthylène-pyranne (III) avec élimination de Φ_3PO (IV) [1].

$$\underset{(I)}{\Phi_3P{=}CHCOR} + \underset{(II)}{\Phi COCH{=}C{=}CHCO\Phi} \longrightarrow \underset{(III)}{\Phi COCH{=}\text{(pyranne, 2-R, 6-}\Phi)} + \underset{(IV)}{\Phi_3PO}$$

Cette réaction a été effectuée pour étayer le mécanisme proposé de formation des méthylène-4-pyrannes, à partir des cétènes et des phosphoranes (I). Elle se déroule par une addition du type Michael du phosphorane (I) sur une des doubles liaisons alléniques de la dicétone (II). Le phosphorane non isolé (V) subit une élimination de (IV). La dicétone acétylénique intermédiaire (VI) donne par cyclisation le composé (III) :

$$(I)+(II) \longrightarrow \left[\Phi CO{-}CH{=}C\begin{matrix}CH_2CO\Phi\\ C{=}C{-}R\\ \Phi_3P\ \ O\end{matrix}\right]_{(V)} \xrightarrow{-(IV)} \left[\Phi COCH{=}C\begin{matrix}CH_2CO\Phi\\ C{\equiv}C{-}R\end{matrix}\right]_{(VI)} \longrightarrow (III)$$

Comme les composés du type (III) sont très peu connus [2] nous nous sommes intéressés à leur synthèse. Nous avons donc cherché une méthode qui permettrait d'obtenir intermédiairement au cours de la réaction des dicétones alléniques.

Les esters β-cétoniques nous ont permis de réaliser notre synthèse. Si l'on chauffe le benzoylacétate d'éthyle, en présence d'un excès de benzoylméthylènetriphénylphosphorane, dans le xylène, en éliminant l'alcool au fur et à mesure de sa formation, on isole le diphényl-2.6-benzoylméthylène-4-pyranne, identique à celui obtenu à partir du dibenzoylallène, et la diphényl-2.6-pyrone-4 :

$$\Phi\underset{\|}{\overset{}{C}}CH_2CO_2Et + \Phi_3P{=}CHCO\Phi \xrightarrow[-\Phi_3PO]{} \Phi COCH{=}\text{(pyranne, 2,6-}\Phi_2) + O{=}\text{(pyranne, 2,6-}\Phi_2)$$

Bien que la séparation soit assez difficile, nous avons pu isoler 29 % de pyranne et 28 % de pyrone, soit 57 % de rendement global à partir de benzoylacétate d'éthyle. Ce pourcentage doit être considéré comme un taux pratique et non comme un rendement réel.

La même réaction a été effectuée ensuite en faisant varier les couples de matières premières.

$$\text{(I)} + \underset{\text{(VII)}}{R'COCH_2CO_2\mathcal{E}t} \longrightarrow \underset{\text{(VIII)}}{R'COCH{=}\text{[pyranne (R, R)]}} + \underset{\text{(IX)}}{O{=}\text{[pyrone (R, R')]}} + \mathcal{E}tOH + \text{(IV)}$$

Les composés du type (III) ont été caractérisés par oxydation permanganique, ce qui permet d'isoler les pyrones correspondantes elles-mêmes

Matières premières		Solvant	Produits isolés	
Phosphorane	β-cétoester	Durée de la réaction (h)	Acylméthylène-4-pyranne	Pyrone
$\Phi_3P{=}CHCO\Phi$	$\Phi COCH_2CO_2\mathcal{E}t$	xylène 10	CHCOΦ, Φ O Φ, F 160°; perchlorate F 208°; inst. 220°; picrate : F 188°; pyridine : F 137° (1b)	O, Φ O Φ, F 140°; Lit. : F 138-9° (10), F 142° (11)
$\Phi_3P{=}CHCO\Phi$	$CH_3COCH_2CO_2\mathcal{E}t$	xylène 12	CHCOCH₃, Φ O Φ, F 110°; perchlorate : F 197°	O, Φ O CH₃, F 85°; Lit. : F 87-8° (12), F 79,5° (11)
$\Phi_3P{=}CHCOCH_3$	$CH_3COCH_2CO_2\mathcal{E}t$	toluène 6		O, H₃C O CH₃, F 132°; Lit. : F 132° (10)
$\Phi_3P{=}CHCOCH_3$	$\Phi COCH_2CO_2\mathcal{E}t$	toluène 12		O, Φ O CH₃, F = 85°

identifiées par comparaison avec des échantillons originaux. Les composés du type (III) sont des anhydrobases des cations pyrylium correspondants dont certains sels ont été préparés.

Pour le déroulement de ces réactions nous proposons le mécanisme suivant :

$$\text{R'-C(-O-H)=CH-C(=O)-OEt}\ \text{(VII}a\text{)} \rightleftharpoons \text{R'-C(=O)-CH=C=O}\ \text{(X)} + \text{EtOH}$$

$$\text{(X) R'-C(=O)-CH=C=O} + \text{(I) R-C(=O)-CH=P}\Phi_3 \longrightarrow \text{(XI)}$$

$$\text{(VI)} + \text{(IV)} \xleftarrow{+\text{(I)}} \text{R'COCH=C=CHCOR (XIII)} \longleftrightarrow \text{(XII)} \longrightarrow \text{(IX)}$$

$$\text{(XI)} \longrightarrow \text{(IV)} + \text{(XII)};\quad \text{(VI)} + \text{(IV)} \longrightarrow \text{(VIII)}$$

Le point de départ de la réaction serait la décomposition thermique de la forme énolique (VII *a*) de l'ester (VII) pour donner le cétène (X). Bien que la réaction inverse soit depuis longtemps connue pour certains termes [3], la décomposition de (VII *a*) en (X) n'a pas été, à notre connaissance, envisagée. Le mécanisme de la décomposition thermique des esters β-cétoniques au cours de la synthèse de déhydroacides proposé par Arndt et Eisterdt [4] ne semble pas rendre compte des faits que nous avons observés. En revanche, la formation des déhydroacides à partir des composés (X) peut être interprétée par addition du type Diels-Alder. De telles additions sont connues dans la série du dihydropyranne [5], elles s'appliquent aussi au dimère du cétène (X), où R' = CH_3 dont la forme stable donne l'acide déhydroacétique [6].

Dans une communication antérieure [([1]), *a*] nous avons suggéré une addition du phosphorane (I) sur l'ester (VII) suivie du départ de l'éthanol. En effet, Wittig et Schölkopf ont montré que le méthylènetriphénylphosphorane réagit avec le benzoate d'éthyle [7]. Nous avons vérifié qu'il n'existe pas d'interaction entre les phosphoranes du type (I) et les esters. En effet, le phénylacétate d'éthyle chauffé avec le benzoylméthylènetriphénylphosphorane, dans les conditions habituelles ne subit aucune élimination d'éthanol. Par contre, on récupère les matières premières inaltérées. Ceci vient à l'appui de notre hypothèse. Le cétène (X) réagirait avec une molécule du phosphorane (I) pour donner une bétaïne de Wittig mésomère (XI). Celle-ci se décomposerait partiellement en dicétone

acétylénique (XII) qui, par cyclisation, engendrerait la pyrone (IX). L'autre partie de la bétaïne (XI) se décomposant dans l'autre sens, formerait alors une dicétone allénique (XIII) et le reste de la réaction se déroulant, comme dans le cas du dibenzoylallène, c'est-à-dire par l'intermédiaire de (VI), donnerait des pyrannes (VIII).

Nous voyons donc que les réactions des acylméthylènetriphénylphosphoranes avec les esters β-cétoniques se déroulent selon les mêmes processus que les réactions avec les cétènes [(1), (8)] et les isocyanates (9) étudiées déjà par nous.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) *a.* CH. PRÉVOST, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et H. STRZELECKA, 19th *I. U. P. A. C. Congress*, Londres, 1963; Abstr. Al-120, p. 87; *b.* H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 926; *c.* H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 8.

(2) A. T. BALABAN, P. T. FRANGOPOL, A. R. KATRITZKY et C. D. NENITZESCU, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3889.

(3) *a.* N. T. M. WILSMORE et F. CHICK, *J. chem. Soc.*, 97-8, 1910, p. 1978; *b.* A. B. BOESE, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, p. 16; *c.* R. N. LACEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 816, 827 et 832.

(4) ARNDT EISTERT, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 2373.

(5) R. PAUL, *Bull. chem. Soc. Fr.*, 1956, p. 838.

(6) CH. D. HURD et J. L. ABERNETHY, *J. Amer. chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1147.

(7) G. WITTIG et V. SCHÖLLKOPF, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318.

(8) *a.* H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 697; *b.* H. STRZELECKA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 731.

(9) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6167.

(10) F. FEIST. *Ann. Chem.*, 257, 1890, p. 273.

(11) W. BORSCHE et W. PETER, *Ann. Chem.*, 453, 1927, p. 148.

(12) S. RUHEMANN, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 431.

(C.N.R.S., Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes cobaltothiocyaniques de quelques dérivés de la phénothiazine.* Note (*) de M. **Pierre Mesnard** et Mlle **Jeanne Lagubeau**, présentée par M. René Fabre.

Le réactif cobaltothiocyanique précipite certains dérivés de la phénothiazine à l'état de complexes répondant à deux types de structure.

Après avoir décrit les complexes cobaltothiocyaniques de la pyrazine et de quelques dérivés de la pyridine [1], nous avons étendu nos recherches à la série de la phénothiazine, dont les dérivés suivants ont été mis en expérience : thiazinamium, isothazine, diéthazine, chlorpromazine, lévomépromazine, prométhazine, aminopromazine, bleu de méthylène.

Les complexes sont préparés selon la méthode déjà utilisée par nous [1], par simple mélange du réactif avec une solution aqueuse du composé envisagé ou de l'un de ses sels. A part le complexe de bleu de méthylène, stable en présence d'eau et donc purifiable par lavage, ils sont facilement dissociés par contact prolongé ou répété avec ce solvant et doivent être extraits par le chloroforme.

Ils se présentent à l'état de cristaux bleus, à l'exception du complexe de diéthazine, incristallisable. Ils sont tous insolubles ou très peu solubles dans l'éthanol, insolubles dans l'éther, solubles dans l'acétone et, en proportions variables, dans le chloroforme.

Tableau I.

Complexe de	x.	y.	CO %. calc.	CO %. tr.	SCN %. calc.	SCN %. tr.	N total %. calc.	N total %. tr.	Point de fusion (°C).
Complexes de formule $Co(SCN)_2, x(BHSCN), yB$.									
Thiazinamium	1	1	5,58	5,54	16,49	16,39	9,28	9,30	+100
Isothazine	4	2	2,58	2,60	15,22	15,40	11,01	11,09	+137
Diéthazine	4	2	2,67	2,65	15,80	15,81	11,44	11,40	Indét.
Chlorpromazine	8	2	1,53	1,52	15,11	15,04	10,93	10,89	+158
Lévomépromazine	8	2	1,49	1,50	14,75	14,88	10,68	10,65	+147
Prométhazine	8	2	1,70	1,68	16,61	16,90	12,02	12,03	+131
Complexes de formule $Co(SCN)_2, x(BHSCN), yHSCN$.									
Aminopromazine	4	2	3,20	3,24	25,25	25,50	15,23	15,07	+105
Bleu de méthylène	13	2	1,24	1,25	20,74	20,92	16,49	16,59	>200

L'analyse a été effectuée d'après les techniques déjà exposées [1]. Le cobalt et l'ion thiocyanate sont dosés par gravimétrie, la base par évaluation de l'azote total d'après la méthode de Dumas (avec l'appareil d'Étienne et Herrmann), ou, pour le complexe de diéthazine, d'après la méthode de Kjeldahl.

Les complexes préparés répondent à deux types de formules générale :

$$Co(SCN)_2, x(BHSCN), yB,$$
$$Co(SCN)_2, x(BHSCN), yHSCN.$$

B représente la base phénothiazinique. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Conclusion. — Les complexes cobaltothiocyaniques des dérivés de la phénothiazine sont constitués par des combinaisons du thiocyanate de la base, soit avec la base elle-même, soit avec de l'acide thiocyanique.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3051.

(Laboratoire de Chimie organique et Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 15 mars 1965.)

Note présentée le 1er mars 1965, de M. *Pierre Berçot* et Mme *Marcelle Berçot-Vatteroni*, Sur la préparation de quelques dérivés du diméthoxy-3.4 diphényléthane :

Page 3101, à la fin de la Note, *au lieu de* (Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, 1, avenue de France, Tunis.), *lire* (Travaux effectués aux : Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin et Laboratoire des Travaux pratiques de Chimie organique, Faculté des Sciences de Paris, 8, rue Cuvier.) Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, 1, avenue de France, Tunis.

GÉOLOGIE. — *Age des formations volcaniques et en particulier âge des basaltes des plateaux et des dykes du massif du Mont-Dore.* Note (*) de M. **Robert Brousse**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude des documents paléontologiques et l'établissement de corrélations stratigraphiques avec des régions périphériques permettent de fixer l'âge des éruptions montdoriennes. Commencées au Pliocène, ces éruptions sont intensément actives au cours du Villafranchien et elles se terminent au Quaternaire moyen avec des émissions fissurales de « basaltes des plateaux » et des intrusions de dykes et de dômes. Les données paléomagnétiques, récemment repérées en âges absolus, permettent de préciser les datations proposées.

Le massif du Mont-Dore est un volcan complexe constitué à la fois par des coulées de laves et par des téphra qui possède, en ces dernières, des formations apportant de nombreux renseignements d'ordre chronologique. Ces séries clastiques, dénommées jusqu'ici cinérites, sont en effet constituées, soit par des *séries volcanosédimentaires*, soit par des *nappes de ponces* [1]. Les premières sont, comme toutes les formations sédimentaires, parfaitement bien stratifiées et, de plus, elles sont assez fréquemment *fossilifères.* Elles contiennent notamment des restes de feuilles, des stocks sporopolleniques, des frustules de diatomées et, plus rarement, des ossements de mammifères. Quant aux secondes, ce sont des nappes d'ignimbrites, bréchiques et non stratifiées, qui sont, non seulement largement répandues sur l'ensemble du massif mais qui ont eu aussi certains de leurs éléments (quartz, hypersthène, sphène jaune, fluorapatite, pyroxène fibreux vert) dispersés *par le vent*, jusqu'à plus de 100 km du point d'émission. Ces nappes de ponces peuvent donc être regardées comme *deux excellents niveaux repères* dans le massif et grâce à elles il est aussi possible de faire de larges *corrélations* entre le Mont-Dore et les régions voisines périphériques (Velay, Perrier).

Au total, la téphrochronologie montdorienne est constituée des cinq formations clastiques suivantes. De bas en haut. 1. volcanosédimentaire inférieur; 2. coulée de ponces inférieure; 3. volcanosédimentaire intercalaire; 4. coulée de ponces supérieure; 5. volcanosédimentaire supérieur.

1. Les renseignements apportés par l'étude des macroflores [2] permettent tout d'abord de situer les terrains volcanosédimentaires inférieurs de La Bourboule et de Varennes dans le Pliocène, inférieur à moyen, plutôt que dans le Pontien qui est une époque où vivait une flore plus riche en espèces thermophiles [3] que celle qui est contenue dans les premiers sédiments montdoriens [4]. Les terrains volcanosédimentaires intercalaires du pont de Clidel [5] et du pont de Chocol [6] contiennent ensuite une macroflore et une microflore du Reuvérien froid alors que les mêmes

sédiments, à la Gratade (7) et au Chambon [(8), (9), (10)], peuvent être rapportés, les premiers, au Reuvérien tempéré et les seconds au Prétiglien froid.

Les terrains volcanosédimentaires supérieurs enfin n'ont livré encore que peu de restes [Les Égravats (11)] qui, pour le moment, pourraient être datés du Tiglien supérieur. L'attribution récente (12) d'un âge prétiglien pour les formations du ravin du Quereuilh où coexistent, à la faveur de failles, à la fois les terrains volcanosédimentaires intercalaires et supérieurs, complète les données précédentes.

2. Les corrélations entre le Mont-Dore et le Velay, au moyen des éléments appartenant aux *coulées de ponces*, confirment les datations. En effet, les sédiments du premier remblaiement vellave (13), qui contiennent des éléments provenant vraisemblablement de la première nappe de ponces, sont datés du Reuvérien par la faune de Vialette à *Mastodon borsoni* et *Mastodon arvenensis*. Les sédiments du second comblement contiennent ensuite des éléments de la deuxième nappe ponceuse et ils sont à rapporter,

Tableau I.

Tableau synoptique des événements du Mont-Dore, du Velay et de Perrier.

Age.	Étages.		Téphrochronologie du Mont-Dore).	Velay	Perrier.	Paléomagnétisme des coulées du Mont-Dore.	Polarité du paléomagnétisme selon Tarling.	
	Quaternaire :							
	supérieur...........					Tartaret (+)		
	inférieur...........					Basaltes des plat., dykes et dômes (+)	(+)	
— 1 M								— 1 M/A
	Tiglien	supérieur..	?					
		moyen....	Volcanosédimentaire sup.	Second remblaiement	Alluvions			
		inférieur...						
	Prétiglien	supérieur..			Conglomérats ponceux			
		moyen....	Coulée de ponces sup.					
		inférieur...	Volcanosédimentaire intercalaire	Premier remblaiement				
	Reuvérien	supérieur..						
		moyen....			Alluvions ponceuses			
		inférieur...						
— 2,2 M								— 2,5 M
	Pliocène :							
	supérieur ?..........		Coulée de ponces inf.		Poudingue basal		(+)	
	moyen.............		Volcanosédimentaire inf.		Alluvions		?	
	inférieur ?..........							
— 11 M								

à leur base, au Prétiglien à *Mastodon arvenensis* et, à leur sommet, au Tiglien à *Elephas méridonalis*.

3. Les corrélations entre les formations clastiques du Mont-Dore et les matériaux qui remblaient l'ancien cours de la Couze Pavin, à Perrier ([13]) permettent à leur tour de rapporter au Reuvérien (faune des Étouaires) les alluvions ponceuses contenant des cristaux de la première nappe ignimbritique alors que les conglomérats ponceux (faunes de Rocca Neyra, Loubière de Pardines, Creux de Peyrolles, Malbattu, flore de Boissac) qui enregistrent les secondes émissions de ponces sont d'âge prétiglien et tiglien.

C'est donc bien en définitif dans le Villafranchien que se situe l'essentiel des téphra montdoriens ainsi que le montre l'essai de récapitulation tenté dans le tableau I.

4. Dans ce tableau nous avons également fait figurer les renseignements paléomagnétiques [([14]), ([15])] obtenus aux dépens des coulées du Mont-Dore.

Nous devons immédiatement remarquer que les coulées qui *recouvrent* les formations volcanosédimentaires supérieures ou les dykes et les dômes qui *recoupent* ces formations ont tous une *aimantation directe*. Parmi elles nous trouvons plus précisément les « basaltes des plateaux » en basaltes (Aurières, Saint-Sauves), ankaramites (pont de Clidel), doréites (plateau de l'Angle, Sarrevieille, Roc Cuzeau, Cliergue), labradorites (chez Rigaud, Chavalard, les Buges), ordanchites (Puy Mondon) et sancyites (Grande Cascade) ainsi que les dykes des ravins du Sancy et de Chaudefour comme les dômes de sancyite (Puy de l'Ouire, Puy Redon). Toutes ces laves postvillafranchiennes sont donc à rapporter au *Quaternaire moyen* et elles auraient été émises au cours d'une période qui, depuis 1 million d'années jusqu'à nos jours, aurait toujours conservé la même polarité d'inclinaison positive ainsi que cela a été montré récemment [([16]) à ([19])].

Durant le Villafranchien ensuite, de 1 à 2,5 millions d'années ([16]), où le paléomagnétisme a une inclinaison négative [([20]), ([21])] les laves basaltiques seront relativement rares (Rochefort, Bordas, Perpezat), car le dynamisme montdorien est alors essentiellement ignimbritique et rhyolitique.

Au-delà enfin, durant le Pliocène, les oscillations du paléomagnétisme sont moins bien repérées. Les coulées de la Roche Romaine, Roussat, Beaune, Bessoles à inclinaison négative peuvent toutefois être rapportées à cette période.

Au total, le volcanisme du Mont-Dore semble débuter au *Pliocène* (moyen ou inférieur ?) et il se continue jusqu'au *Quaternaire moyen*, l'essentiel des formations clastiques étant d'âge *villafranchien* (Quaternaire ancien) alors que les basaltes des plateaux et les multiples intrusions en dykes et necks ont *moins d'un million d'années*.

(*) Séance du 29 mars 1965.
(1) R. BROUSSE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2869.
(2) R. BROUSSE, *Geol. Verein.*, 55e réunion, Strasbourg, 1965.
(3) P. GRANGEON, *Mém. Soc. Hist. Nat. Auvergne*, 6, 1958.
(4) P. MARTY et L. GLANGEAUD, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 12, nº 28, 1936.
(5) H. ELHAÏ, P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4700.
(6) H. ELHAÏ et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 256.
(7) P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2617.
(8) F. FIRTION, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 16, 1946, p. 511.
(9) P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2594.
(10) H. ELHAÏ et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2093.
(11) G. et C. DUBOIS et F. FIRTION, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1945, p. 72.
(12) L. GLANGEAUD, J. SAUVAGE et F. MANHES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1689.
(13) P. BOUT, *Thèse*, 1960.
(14) A. ROCHE, *Thèse*, 1953.
(15) C. LEPVRIER, *Diplôme d'Études supérieures*, 1962.
(16) D. H. TARLING, *Nature*, 202, 1964, p. 171.
(17) C. S. GROMME et R. L. HAY, *Nature*, 200, 1963, p. 560.
(18) I. MC DOUGALL et D. H. TARLING, *Nature*, 200, 1963, p. 54.
(19) A. COX, R. R. DOELL et G. B. DALRYMPLE, *Science*, 142, 1963, p. 382; 143, 1964, p. 351; *Nature*, 198, 1963, p. 1049.
(20) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1132.
(21) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 813.

(Laboratoire de Pétrographie,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

STRATIGRAPHIE. — *Données nouvelles sur la stratigraphie de l'Éocène formant le Sud du bassin de Carcassonne, en bordure du massif de Mouthoumet.* Note (*) de Mme **Françoise Vila-Bentot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie de l'Éocène des Corbières, basée par les anciens auteurs surtout sur la macrofaune, est en cours de révision collective sur le plan régional. Le présent travail, purement local, confirme, grâce notamment à des découvertes de Characées et à l'étude des Foraminifères et de la macrofaune, les corrélations chronologiques avec le bassin de Paris, déjà admises par L. Doncieux, puis infirmées par L. Hottinger.

Le massif paléozoïque de Mouthoumet est bordé au Nord par un accident sensiblement Est-Ouest qui le met en contact avec les différents termes des séries néocrétacées et éocènes du bassin de Carcassonne. La stratigraphie de ce bassin a été mise au point par L. Doncieux (1) qui y reconnaît tous les étages de l'Éocène, du Montien au Lutétien supérieur. Récemment, L. Hottinger (2) [et, après lui, P. Viallard (3)], considère que la série nummulitique définie par L. Doncieux appartient à l'Ilerdien inférieur et moyen et lui attribue donc un âge infracuisien. Plus récemment, J. Cl. Plaziat (4) (1962) confirme le parallélisme existant entre les faunes lacustres de Gastéropodes thanétiens et sparnaciens du bassin de Paris et des Corbières; l'attribution au Thanétien du niveau lacustre inférieur étant précisée par les travaux de J. Villatte dans les Petites Pyrénées (1959-1962).

L'étude de la région située entre Albas et Jonquières à l'Est et l'Orbieu à l'Ouest (5) m'a conduite aux observations suivantes :

Le Danien : Il existe ici sous le faciès rognacien. Il repose, soit sur le Primaire au Sud-Ouest d'Albas, à Villerouge, Creuille et Durfort, soit sur la couverture triasique plissée de ce dernier (Serre de Ginoufré). On y distingue deux termes principaux :

a. Niveau inférieur : composé de marnes rutilantes entrecoupées de grès et de conglomérats à petits pisolithes et à débris de coquilles d'œufs de Dinosaures. A la base de ces marnes, j'ai trouvé un œuf de Dinosaure bien conservé, sur lequel on peut voir la structure prismatique caractéristique de la coquille.

b. Niveau supérieur : représenté par un ou plusieurs bancs de calcaire rognoneux blanchâtre moucheté de rose et de jaune, à rares galets. A Villerouge et à Creuille il représente les premières couches déposées sur le Primaire.

Le Montien : Représenté sous le faciès vitrollien, il est constitué principalement par des marnes et des grès rouge lie-de-vin à la base; ces marnes contiennent des poudingues versicolores à galets bien calibrés parmi lesquels on reconnaît de nombreux éléments de Primaire. On trouve

ensuite des marnolithes gréseux et des grès rouges à *Microcodium* abondants, puis des couches plus brunes sans *Microcodium*, se plaçant toutefois sous le premier niveau marin du Thanétien.

Le Thanétien : Je place sa base sous l'horizon marin fossilifère d'Albas. Je ne possède, à cet endroit, aucun argument pour abaisser cette limite, mais, aux environs de Lagrasse, la série comporte, on le sait, sous l'épisode marin une trentaine de mètres qui renferment des fossiles lacustres et en particulier *Physa prisca* Noul. A Albas, en plus des espèces citées par J. Cl. Plaziat (1961), j'ai trouvé : *Turritella hybrida* Desh. var. (espèce du Thanétien de Bracheux). Ce gisement m'a fourni, en outre, des Polypiers du genre *Asterosmilia* (dét. J. Alloiteau) et des Ostracodes : *Trachyleberis aculeata* Bosq., *Cytherella* cf. *münsteri* Roem. (dét. Mme R. Damotte). Ce niveau est surmonté par une série azoïque de marnes, calcaires marno-gréseux et grès de couleur jaune ou orangée.

Le Sparnacien : Il est marqué par un niveau fossilifère marin très discontinu et grâce auquel je limite l'étage vers le bas. Aux Courtils, des récoltes de Gastéropodes ont été faites par L. Doncieux, J. Cl. Plaziat et P. Viallard. J'en ai retrouvé la plupart des espèces. En plus des Gastéropodes déjà connus, ce niveau m'a fourni des Characées : *Mædleriella cristata* Gramb., *Tectochara* sp. (dét. L. Grambast). Latéralement, plus à l'Ouest, on retrouve les mêmes Characées, avec, en plus : *Peckichara* n. sp. Gramb. Un niveau légèrement supérieur contient les espèces : *Tectochara dutemplei* Gramb. var., *Harrisichara heimi* Gramb. var. et *Peckichara* sp. Ces espèces existent dans le bassin de Paris (niveau inférieur du Sparnacien) et L. Grambast confirme leur appartenance au Sparnacien type. D'autre part, les espèces de Gastéropodes marins sont régionales, mais sont citées comme appartenant au « Sparnacien » des Corbières par L. Doncieux et, plus récemment par J. Cl. Plaziat. Au-dessus de ces couches marines, la série redevient lacustre avec des grès et des marnes panachés et azoïques.

Le Cuisien : Le retour de la mer franche est marqué par l'apparition de *Nummulites globulus* Leym., espèce connue dès le Cuisien inférieur. Puis, de bas en haut, on note une succession de niveaux fossilifères dont je ne citerai que les espèces principales. — Gastéropodes : *Turritella caroli* Donc., *T. trempina* Carez, *T.* cf. *dufrenoyi* Leym., *Calliostoma custugense* Donc., *Teredo parvula* Donc., *Delphiniula regleyei* Desh., *Rostellaria variculosa* Donc., *Tympanotonus corbaricus* Donc., *Batillaria* cf. *couizensis* Donc., *Velates granulosus* Donc., *Nerita maculata* Donc., *Rimella* cf. *atacica* Donc. — Polypiers (dét. J. Alloiteau) : *Pattalophyllia bilobata* (Mich.), *Goniaræa* (?) *elegans* Leym., *Stylophora distans* Leym. — Ostracodes (dét. Mme R. Damotte) : *Trachyleberis aculeata* Bosq., *Brachycythere ventrucosa* Bosq., *Echinocythereis aragonensis* Oertli, *E. aragonensis aragonensis* Oertli, *E. isabenana* Oertli. — Péneroplidés (dét. Mme M. Neumann) : *Opertorbitolites* sp. — Alvéolines (dét. L. Hottinger) : *Alveolina* (*Glomalveolina*) *lepidula* Schwag., *A.* cf. *globula* Hott., *A.* cf. *ellipsoidalis* Schwag.,

A. pasticillata Schwag., *A.* cf. *dolioliformis* Schwag., *A.* cf. *avellana* Hott., *A.* gr. *aragonensis* Hott. — Nummulites (dét. A. Blondeau) : *Nummulites globulus* Leym., *N. couizensis* d'Archiac, *N.* gr. *planulatus*, *N. atacicus* Leym., *Assilina leymeriei* d'Archiac et Haime, *A. præspira* Douv. — Algues (dét. Mme P. Lemoine) : *Jania nummulitica* Lem., *Lithoporella melobesioides* Foslie. Enfin *Solenomeris douvillei* Pfender.

On relève la présence de plusieurs niveaux à Miliolidés et autres petits Foraminifères.

Les espèces de Gastéropodes précédemment citées sont locales; néanmoins, d'après L. Doncieux, elles indiqueraient un âge cuisien. Selon A. Blondeau, les associations de Nummulites les font attribuer au Cuisien-type. Enfin, d'après Mme M. Neumann ([6]) et les travaux de J. Ph. Mangin ([7]), les Opertorbitolites appartiennent au Cuisien du domaine mésogéen. Ces arguments convergents confirment l'âge cuisien de ces couches (*voir* ci-dessous).

Le Lutétien : Une modification sensible de la faune incite à placer la limite inférieure de l'étage au sein du complexe concordant, ceci pour des raisons d'ordre paléontologique. Le sédiment change d'ailleurs bientôt pour devenir beaucoup plus marneux et gréseux. On remarque, en effet, qu'aux Opertorbitolites du Cuisien succèdent des Orbitolites vrais, que d'autres Nummulites et Assilines s'ajoutent aux associations déjà existantes et quelque peu modifiées, etc.

La série du Lutétien inférieur marin se compose de marnes gris bleu et jaunâtres entrecoupées de bancs de calcaires plus ou moins marneux et de rares bancs de conglomérats. Cette série est également très fossilifère. On y note des calcaires : à Polypiers, *Pattalophyllia bilobata* (Mich.) (dét. J. Alloiteau); à Alvéolines : *Alveolina* (*Glomalveolina*) *lepidula* Schwag., *A.* gr. *ellipsoidalis*; à Algues : *Pseudolithothamnium album* Pfender (dét. Mme P. Lemoine); à Orbitolites vrais à rapprocher de *O. complanatus* Lmk. (dét. Mme M. Neumann). Puis viennent des « marnes à Turritelles » : *Turritella trempina* Carez, *T. figolina* Carez, *T. custugensis* Donc., *T. sulcifera* Desh. *in* Donc., *Ampullina erdæ* Donc., *Faunus boriesi* Donc., et à Nummulites : *Nummulites couizensis* d'Archiac, *Assilina leymeriei* d'Archiac et Haime (dét. A. Blondeau). Plus haut des marnes jaunes contiennent : *Pyrazus angustus* Donc., *Batillaria subechinoides* Donc., *Cerithium yseultæ* Donc., *C.* cf. *figarolense* Donc., *C. tricinctum* Donc., *Potamides quadricinctus* Donc., *P.* cf. *acutus* Donc., *P.* cf. *hispanicus* Cossmann, des *Nummulites globulus* Leym. et *Assilina granulosa* Leym. (dét. A. Blondeau). Dans une coupe au Nord de Fourques, j'ai découvert à peu près à ce niveau, un gisement nouveau qui m'a fourni 25 espèces parmi lesquelles : *Sycum bulbiforme* Lmk. et *Cardita planicostata* Lmk.; quelques mètres au-dessus j'ai trouvé, entre autres : *Potamides cinctus* Brug. Le sommet de la série marine m'a fourni : *Auricula quinqueplicata*

Donc., *Cerithium tricinctum* Donc., *Ampullina acutella* Leym., *A. elongata* Donc.

Les quatre espèces : *Turritella sulcifera*, *Sycum bulbiforme*, *Cardita planicostata* et *Potamides cinctus* sont des espèces classiques du Lutétien du bassin de Paris. En outre, A. Blondeau et M. Neumann considèrent les Foraminifères qu'ils ont étudiés dans cette série comme lutétiens.

Au-dessus vient la puissante série du Lutétien continental représentée par de très gros bancs de conglomérats noyés dans des marnes limoneuses jaunes et roses.

Conclusion. — Ces résultats semblent donc bien étayés par des arguments concordants. Mais à propos des Alvéolines, les répartitions stratigraphiques que donne L. Hottinger introduisent une grave divergence. En effet, les Alvéolines, déterminées par L. Hottinger lui-même ou grâce à ses travaux, indiquent un âge ilerdien inférieur et moyen. Or selon cet auteur, ces sous-étages correspondent au Thanétien *pro parte* (sauf la base) et au Sparnacien. Or ces deux étages sont bien datés à Albas sous ces couches « ilerdiennes », qui sont du reste directement datées du Cuisien et du Lutétien inférieur par tout le reste de la faune; il m'est alors impossible de souscrire ici aux datations de L. Hottinger. Je ne vois donc aucune raison de renoncer, dans la partie étudiée des Corbières à l'usage des termes classiques. Ce travail, si local soit-il, confirme et complète les travaux de nos devanciers et en particulier les résultats déjà anciens de L. Doncieux et ceux encore en grande partie inédits de J. Cl. Plaziat (8) et de M. Massieux.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) L. Doncieux, *Ann. Univ. Lyon*, 1, fasc. II, 1903; *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 6, 1906, p. 449.

(2) L. Hottinger et H. Schaub, *Eclogæ Geol. Helv.*, 53, n° 1, 1960, p. 266.

(3) P. Viallard, *Étude de la couverture nord-orientale du massif de Mouthoumet entre Thézan et la Berre* (*Thèse* 3e *cycle*, Toulouse, inédit, 1963).

(4) J.-Cl. Plaziat, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1961, p. 196-197; *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 92-96.

(5) F. Vila-Bentot, *Diplôme d'Études Supérieures*, ronéotypé, Paris, 1965, 114 pages, figures, planches, carte.

(6) Communication orale.

(7) J.-Ph. Mangin, *Le Nummulitique sud-pyrénéen à l'Ouest de l'Aragon* (*Thèse, Fac. Sc. Dijon*, 631 pages, photos, dépliant, 1958).

(8) Je suis redevable à M. Plaziat de conseils et d'une aide précieuse : Il a vérifié presque toutes mes déterminations de Gastéropodes.

(*Laboratoire de Géologie structurale,*
Faculté des Sciences, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Données nouvelles sur la stratigraphie du Crétacé inférieur dans la moitié sud de l'île d'Ibiza (Baléares).* Note (*) de M. **Yves Rangheard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la moitié sud de l'île, entre San Antonio à l'Ouest, Santa Eulalia à l'Est et l'extrémité méridionale d'Ibiza, affleurent des terrains compris entre le Trias et le Crétacé supérieur sur lesquels reposent, en transgression, des conglomérats, microbrèches et marnes du Miocène inférieur et peut-être moyen. Ces terrains ont été soumis à une intense tectonique tangentielle.

Un certain nombre de données stratigraphiques ont été rassemblées par les auteurs antérieurs : H. Nolan (1), P. Fallot [(2), (3)], ce dernier avec la collaboration de H. Termier [(4), (5)], E. N. Spiker (6) et U. Haanstra (7).

Les données nouvelles, le plus souvent basées sur les associations de microfaunes (8), concernent principalement la stratigraphie du Crétacé, en particulier l'âge de divers complexes calcaires auxquels on attribuait jusqu'à maintenant des âges inexacts.

Il est intéressant de signaler que le Crétacé inférieur ne présente pas les mêmes faciès au Sud-Est et au Nord-Ouest de la région étudiée; nous pouvons distinguer trois séries stratigraphiques :

1. *Série d'Ibiza.* — Au Sud-Est et à l'Est (Puig d'Es Molins, Corpmari, Falcón, Nord-Est de Yondal, versant ouest du Puig d'en Palleu, Puig Cardona, collines au Sud-Est du Pez et région au Sud de la route allant de la ville d'Ibiza à Santa Eulalia), le Jurassique supérieur se termine par des calcaires argileux et des marnes du Tithonique, datés par des Calpionelles : *Calpionella alpina* Lor., *C. elliptica* Cad., *C. undelloides* Colom, *Crassicolaria intermedia* (Durand Delga), *C. massutiniana* (Col.), *Stenosemellopsis hispanica* (Col.). Le Jurassique supérieur est surmonté stratigraphiquement par des marnes sableuses et micacées, jaune verdâtre, alternant avec des calcaires argileux de même teinte, à structure grumeleuse, plus ou moins riches en minéraux de quartz détritique et de muscovite.

Ces marnes m'ont livré des Céphalopodes pyriteux, en particulier des Ammonites, déterminées par M. J. Sornay. Il a été possible de reconnaître les niveaux suivants :

— Berriasien (reposant sur les calcaires argileux à Calpionelles du Tithonique supérieur) avec des représentants du genre *Berriasella.*

Le Valanginien a été reconnu à Llibrell par P. Fallot et H. Termier.

— Hauterivien, avec *Neocomites* cf. *neocomiensis* d'Orb., *Crioceratites* sp. ex. gr. *duvali* Lév., *Olcostephanus hispanicus* (Mallada), etc.

— Barrémien, avec — pour ne citer que quelques formes — : *Spitidiscus querolensis* Busnardo, *S. douvillei* (Nicklès), *Holcodiscus evolutus* Fallot et Termier, *H. sophonisba* (Coq.), *Pulchellia* sp. ex. gr. *pulchella*

(d'Orb.), *P. ouachensis* (Coq.), *Barremites strettostoma* (Uhl.), *Kilianella camelina* (d'Orb.), etc.

P. Fallot a récolté à Llibrell des Ammonites de l'Aptien, dont *Melchiorites melchioris* (Tietze). Les macrofaunes que j'ai recueillies jusqu'à maintenant dans ce même gisement appartiennent à des niveaux plus anciens.

Dans la série d'Ibiza, le complexe marneux s'étend donc du Berriasien à l'Aptien et atteint une épaisseur de 100 à 150 m environ.

2. *Série de Llentrisca-San José.* — Au Nord-Ouest et à l'Ouest de la série précédente (Est, Sud et Sud-Ouest de San José), le Crétacé inférieur débute par des calcaires massifs, compacts, grisbrun à brun jaunâtre, à grain fin, veinés de calcite, atteignant parfois près de 80 m d'épaisseur. Ce sont des calcarénites, plus ou moins organogènes, à ciment de calcite

Variations de faciès du Crétacé inférieur dans la moitié sud d'Ibiza.

cristalline montrant une proportion variable de petits grains de quartz détritiques, anguleux et renfermant des fragments roulés de calcaire cryptocristallin.

Ces calcaires ont été attribués par les auteurs antérieurs au Barrémien-Aptien-Albien, à faciès urgonien. En fait, ils font suite à des calcaires en dalles, à *Saccocomidæ* abondants, du Kimméridgien *s. l.* En outre, les lames minces taillées dans ce prétendu « Urgonien » ont révélé, les unes, la présence de petits galets calcaires à *Calpionella alpina* Lor., *C. elliptica* Cad., les autres, celle de petits fragments à *Trocholina alpina* (Leupold), *T. elongata* (Leupold), ayant permis de localiser ces calcaires à divers niveaux compris entre le Tithonique et le Valanginien.

A ces calcaires tithoniques-berriasiens font suite des marnes et calcaires argileux, comparables à ceux de la série d'Ibiza, montrant des associations d'Ammonites pyriteuses. Les termes suivants ont été reconnus :

— Valanginien supérieur?, avec des formes se rapprochant de *Polyptychites* sp., *Neohoploceras* sp., etc.;

— Hauterivien supérieur : *Phyllopachyceras rouyanum* (d'Orb.), *Neolissoceras grasianum* (d'Orb.), *Subsaynella sayni* (Paquier), *Melchiorites* sp. ex gr. *ouachensis* (Joleaud), etc.;

— Aptien : *Cheloniceras* sp., *Parahoplites* sp., etc.;

— Clansayésien : *Acanthohoplites* ex gr. *abichi* Anthula;

— Cénomanien probable. La datation de ce niveau repose sur un seul échantillon, assez mal conservé, mais qui évoque cependant, d'après M. J. Sornay, *Turrilites costatus* Lam.

Aussi, dans la série de Llentrisca-San José, la base du complexe marneux est datée peut-être du Valanginien supérieur; le sommet atteint probablement le Cénomanien. L'ensemble a une épaisseur de 150 à 200 m environ.

3. *Série de Vedrá-San Antonio.* — A l'Ouest de l'île, dans la zone comprise entre l'île Vedrá au Sud et San Antonio au Nord, le Crétacé inférieur affleure surtout dans des calcaires beiges, compacts, à grain fin. Ce sont des calcaires à *Orbitolinidæ* : *Orbitolinopsis elongatus* Dieni, Massari, Moullade, *Orbitolina* cf. *discoidea* Gras, etc. d'âge barrémoaptien.

Ils sont visibles sur une centaine de mètres d'épaisseur et sont associés à des dolomies.

Il est vraisemblable qu'ils reposent en continuité sur des calcaires tithoniques-berriasiens identiques à ceux de la série précédente et épais d'une centaine de mètres.

Ils sont surmontés par des marnes jaunes, de 25 à 30 m d'épaisseur, renfermant des *Orbitolinidæ*, probablement de l'Albien.

Conclusions. — Les données nouvelles sur la stratigraphie du Crétacé inférieur d'Ibiza concernent surtout l'âge tithonique à valanginien des calcaires jusqu'à maintenant attribués à l' « Urgonien » dans la région comprise entre l'île Vedrá, San José et Ibiza. Ajoutons à cela la proximité dans la moitié sud de l'île de trois séries stratigraphiques fort différentes, montrant le passage latéral rapide du Sud-Est au Nord-Ouest des faciès « profonds », pélagiques, à des faciès néritiques, calcaires ou dolomitiques.

Je montrerai ailleurs que la structure de cette partie de l'île est formée par la succession de grands plis couchés en direction du Nord-Ouest. Ils conduisent à multiplier sensiblement par deux la largeur actuelle des affleurements et à admettre une distance initiale de 50 km environ entre l'extrémité SE de la série d'Ibiza, essentiellement marneuse, à Céphalopodes pyriteux et l'extrémité Nord-Ouest de la série de Vedrá-San Antonio, surtout représentée par des roches carbonatées néritiques.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) H. Nolan, *Comptes rendus*, 117, 1895, p. 821.

(2) P. Fallot, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 103.

(3) P. Fallot, *Étude géologique de la Sierra de Majorque* (*Thèse*, Paris et Liège, 1922).

(4) P. Fallot et H. Termier, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 91.

(5) P. Fallot et H. Termier, *Ammonites nouvelles des îles Baléares* (*Trab. del Mus. Nac. de Cienc. Nat.*, Ser. Geol. n° 35, Madrid, 1923).

(6) E. N. Spiker, *Geologie von West-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935, p. 1-66).

(7) U. Haanstra, *Geologie von Ost-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935, p. 1-62).

(8) J'ai eu recours, dans ce travail, aux conseils et aux déterminations de MM. G. Colom, M. Durand-Delga, Mme S. Guillaume, MM. J.-P. Lehmann, P. Rat et J. Sigal.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, place Leclercq, Besançon, Doubs.*)

TECTONIQUE. — *Le « style pennique » : rhéomorphisme ou cisaillements ? Application au Grand Paradis.* Note (*) de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La puissance obsédante de contagion des « modèles » est un fait remarquable dans l'histoire des idées géologiques. La tectonique alpine a longtemps été dominée par la croyance, presque universelle en France et en Suisse, aux « *nappes du premier genre* » selon P. Termier (1906), nées de l'allongement horizontal indéfini de plis couchés enracinés. Cette doctrine a trouvé son expression la plus achevée dans les synthèses bien connues d'Émile Argand, parachevant les découvertes enthousiastes de Marcel Bertrand, Pierre Termier, Maurice Lugeon. Le modèle fort différent offert par la découverte, un peu antérieure, des nappes d'Écosse et de Scandinavie ne fut pas pris en considération, sinon peut-être à l'Est et dans les hauts du bâti alpin (« traîneau écraseur dinarique », « style austro-alpin »). Ailleurs le style en plis couchés paraissait régner en maître, principalement dans les nappes helvétiques et penniques.

Par une singulière coïncidence, l'itinéraire de Lausanne au Simplon (dont le percement intéressait alors toute l'Europe) se trouve recouper, avec de splendides coupes naturelles, deux authentiques plis couchés enracinés. Ce hasard fut sans doute lourd de conséquences, en imposant les prototypes respectifs des « nappes du premier genre » alléguées helvétiques et penniques : le *pli de Morcles* formé de sédiments à peine modifiés et le *pli d'Antigorio*, à noyau gneissique enveloppé de cipolins et de calcschistes métamorphiques (ce dernier figuré dès 1869 par Gerbach) ([1]). Or, on le sait aujourd'hui, la similitude apparente de leurs formes était un piège, une fallacieuse convergence issue de processus génétiques totalement différents, exceptionnels dans les deux cas. Nous n'envisagerons ici que le second, le problème des Pennides.

Émile Argand a résumé à son idée en 1934 ([2]), avec sa grande clarté habituelle, les caractéristiques d'un « *style pennique* » : allure de grands plis couchés à flanc renversé conservé plus ou moins laminé, énormes épaisseurs, régularité des charnières en boucles emboîtées plus ou moins cylindriques, structures parallèles et concordantes avec passages lithologiques ménagés entre le noyau granito-gneissique et les micaschistes sédimentaires enveloppés, etc.

Mais l'erreur fondamentale de l'école d'Argand a été d'étendre ces caractéristiques à toutes les nappes penniques (Dent Blanche comprise), alors qu'elles n'étaient valables, en toute rigueur, que pour une partie seulement. On ne savait pas, on ne pouvait pas savoir à l'époque, qu'il s'agissait d'un ensemble hétérogène, formé de deux groupes très distincts. Le premier correspond aux *nappes simplo-tessinoises; elles seules présentent le vrai*

« *style pennique* ». Comme É. Argand l'avait affirmé dès 1916, ce ne sont pas de vraies nappes déroulables, mais le produit d'un « foisonnement » qu'on ne savait pas bien alors comment expliquer.

Or, les travaux récents, principalement ceux de l'école pétrographique de Bâle, ont modifié tout le contexte. Cette extraordinaire plasticité serait liée à la palingenèse des vieux noyaux de socle hercyniens, avec granitisation syntectonique alpine et recristallisation totale orientée, en condition rhéomorphe. Il s'agit de diapirisme du socle remobilisé, autant ou plus que de vraie tectonique. Un tel dynamisme autonome des parties profondes de l'orogenèse, déjà affirmé par Sederholm, puis surtout par E. Wegmann (et par Eskola), a été plus récemment décrit de façon particulièrement instructive par E. Wenk ([3]) et J. Haller ([4]) dans les Calédonides du Groenland oriental.

Dès lors, la région simplo-tessinoise prend toute sa signification; on y voit affleurer l'infrastructure, l'*Unterbau* de Wegmann, alpine, avec ses lois, son style particuliers. Tout le reste est la superstructure, l'*Oberbau*. En particulier, les autres « noyaux penniques » sont restés à l'état d'ectinites rétromorphiques de l'épizone ou de la mésozone alpine, celle-ci paraissant induite, sans doute tardivement, en tant que métamorphisme d'influence, par la zone de néogranitisation (P. Bearth, E. Wenk, D. Chatterjee) ([5]). Même en tenant compte d'une notoire perte de rigidité des roches réchauffées sous surcharge, ces portions de vieux socle n'avaient pas de raisons (et pas la possibilité mécanique) de se gonfler en boucles, en demi-champignons plastiques. Là où le Permo-Carbonifère est très puissant, on pourra certes trouver quelques lourds plis couchés (ainsi celui de Vanoise-Mont Pourri), mais il s'agit là de sédiments, et d'une tectonique de peu d'envergure.

Il n'était donc pas légitime, en particulier, de construire dans l'espace l'épure hypothétique d'une « nappe du Mont Rose » à charnière frontale plongeante plus ou moins digitée, flanc inverse, racine amincie, etc., en plagiant l'architecture, certaine, des nappes du Simplon voisines. En effet, la pétrographie montre (P. Bearth, R. Michel) que les beaux gneiss formant le gros des coupoles du Mont Rose et du Grand Paradis ne sont pas des migmatites alpines; c'est encore le vieux socle, péniblement déformé, incomplètement recristallisé.

Les progrès, bien lents, de la stratigraphie pennique ont de leur côté commencé à démystifier les zones alpines internes du vertige dont paraissait atteint quiconque se penchait sur les bords du « gouffre géosynclinal »; pour commencer, la « discordance hercynienne » a été admise partout, depuis L. Kober (1923) et G. B. Dal Piaz (1939), en tenant compte de l'effet ultérieur des phénomènes d'accordance mécanique, ainsi que de la « substitution des couvertures » ([7]) plus récemment mise en évidence. *C'est donc toute la structure pennique qui est remise en question.* Mais dès avant l'introduction si féconde de la pétrographie transformiste et de la « tectonique profonde », bien des auteurs ont contesté les schémas

d'Argand, à vrai dire de façon fort divergente. Ce fut souvent pour nier jusqu'à l'existence de tout ou partie des nappes penniques, dans une ambiance où la tectonique d'écoulement par gravité sur les flancs des intumescences paraissait suffire à presque tout et rendre inutile un important resserrement du socle. L'autochtonie du Grand Paradis notamment parut désormais aller de soi.

Tout autre était cependant la vision fort originale de F. Hermann, partisan d'une tectonique pennique « clastique »; les noyaux du Mont Rose, du Grand Paradis sont pour lui des môles du socle « déclenchés en biseaux listriques » et pouvant refouler la matière devant eux (nappes-charrues). La grande « nappe du Piémont » (Dent Blanche et Schistes lustrés) s'est avancée sur des unités penniques déjà profondément érodées.

Or, nos propres recherches en Vanoise nous y ont fait admettre la réalité de cette dénudation précoce (médio-éocène ?) par érosion subaérienne. Le *rôle décisif des cisaillements dans la formation du bâti alpin interne occidental* nous paraît avoir été en effet très sous-estimé, à toutes les échelles et tous les stades de l'orogenèse, au point d'avoir pu faire douter que les Alpes fussent bien une chaîne comme les autres. Clivage tangentiel du socle et de la couverture en vastes et minces nappes à « troncature basale » [6], substitution corrélation des couvertures; remobilisation tardive du vieux socle en replis rhéomorphes, tels sont parmi d'autres les traits les plus frappants que la chaîne scandinave offre par exemple sur une immense échelle.

Dans les Alpes aussi, beaucoup de discordances tectoniques, sur les coupes dessinées par les auteurs, paraissent explicables en termes de cisaillements au moins locaux (ce que P. Fourmarier a déjà souligné). Dans d'autres cas, ce sont des nécessités logiques qui nous pressent d'invoquer leur action dans le socle. Nous citerons comme exemple *le problème des relations Grand Paradis-Vanoise.*

Rien dans la nature propre du dôme du Grand Paradis ne permet certes, en toute rigueur, de contester son autochtonie apparente; mais la considération des couvertures sédimentaires nous a contraint (1958) [7], (1960-1963) [8], de la remettre en cause, en imaginant cependant un tout autre style qu'Argand. En effet la couverture mésozoïque propre de la Vanoise, y compris de son bord interne, a été longuement traînée en écailles après érosion, en discordance totale sur le socle primaire; et par dessus il est encore venu un vaste paquet (10 à 11 km de largeur) d'origine plus interne, la série ou nappe de la Grande Motte. L'ensemble du traînage serait de plusieurs dizaines de kilomètres. Où est la patrie, nous dirons plutôt *la « souche »*, des deux séries en question ? Bien des arguments s'opposent à les faire venir du dos du Grand Paradis; il nous paraît plus simple de les décoller de sous ce dernier; cela implique un rapprochement horizontal important des deux socles actuellement visibles, au surplus radicalement dissemblables. Ce resserrement est le plus commodément

obtenu par un charriage cisaillant subhorizontal précoce, sous faible surcharge; l'écaille en marche a pu aider au froncement et au décollement des séries de Vanoise. Plus tard, sous l'effet du serrage différenciel accru affectant tout l'édifice des nappes, le bord interne libre de la Vanoise est remonté en écailles de rétro-charriage sur le front, lui-même écaillé, du Grand Paradis, en redressant et en renversant en surface la cicatrice; le dôme a accentué son bombement, sans s'inquiéter aucunement des contacts anormaux pouvant exister dans sa masse, tandis que progressait à l'intérieur le métamorphisme alpin; un stade de plus, et le tout fut devenu tardivement rhéomorphe.

Pour gratuit que puisse paraître ici ce schéma, les recherches en cours de nos élèves J.-P. Bloch et A. Michard, dans les Alpes ligures et cottiennes, tendent à en justifier le principe, en fournissant des exemples objectifs, de telles *nappes de cisaillement penniques.*

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) L. KOBER, *Bau und Entstehung der Alpen*, 1923.

(2) É. ARGAND, *Guide géologique suisse*, fasc. III : *la zone pennique*, 1934.

(3) E. WENK, *Verh. Naturf. Ges. Basel*, 67, n° 2, 1956, p. 75-102.

(4) J. HALLER, *Medd. om Grönland*, 73, n° 3, 1955.

(5) En 1960 (observ. à la Note de G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, p. 887), j'ai admis, à titre d'hypothèse, que dans les Pyrénées, les surfaces d'isométamorphisme se relieraient à l'*influence du socle anté-paléozoïque en état de palingenèse* : d'où leur parallélisme fréquent aux étages du Primaire. On sait quel brillant développement G. Guitard devait donner de cette idée, avec sa notion d'effet de socle.

(6) F. ELLENBERGER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 468.

(7) F. ELLENBERGER, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1958 (bibliographie générale).

(8) F. ELLENBERGER, *Livre à la mémoire de P. Fallot, Soc. géol. Fr.*, 1960-1963, 2, p. 390-391 (*fig.* 3).

(*Laboratoire de Géologie structurale de la Faculté des Sciences d'Orsay, S.-et-O., Université de Paris*).

TECTONIQUE. — *Une nappe de socle dans les Alpes cottiennes internes? Implications paléogéographiques et rôle éventuel des mouvements crétacés.* Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En opposition avec les conceptions de S. Franchi ([1]) et de ses collaborateurs, qui considéraient le Massif cristallin interne Dora-Maira comme un ensemble unique et autochtone, É. Argand ([2]) proposa d'y distinguer deux nappes : les masses de Venasca, Dronero et Sampeyre seraient, dans son interprétation, des replis de la tête plongeante de la nappe du Mont Rose, vaste pli couché au-dessus de la nappe du Grand-Saint-Bernard; celle-ci réapparaîtrait en fenêtre autour de Pinerolo. Cette conception, d'abord largement adoptée [Kober, 1923; Haug, 1925, *voir* ([3])], fut ensuite abandonnée au profit de celle d'un recouvrement fondamental, nappe des Mischabels [R. Staub, 1936, *voir* ([3]); Gb. Dal Piaz ([4])] ou encore Groupe Pennin [F. Hermann 1938, *voir* ([3])], où le Massif Dora-Maira se présentait comme un élément en partie autonome, intermédiaire entre le Mont Rose et le Grand-Saint-Bernard, plus ou moins écaillé mais ne montrant pas sa sole de charriage. F. Hermann devait insister en 1951 (*voir* ([3])] sur la « structure violemment clastique de la Masse Dora-Maira », mais R. Michel et S. Conti revinrent en 1955 [*voir* ([3])] à l'idée d'un massif autochtone, quel que soit l'âge assigné à ses constituants. Les dernières publications concernant ce domaine n'envisagent pas la possibilité d'y distinguer des nappes de socle [([5]), ([6])], ou se réfèrent, soit aux conceptions tectoniques de R. Staub ([7]), soit à celles de S. Conti ([8]).

Pour essayer de préciser la paléogéographie de la couverture mésozoïque cottienne, notamment des « Schistes lustrés », pour interpréter aussi les structures des enveloppes méridionales du Massif Dora-Maira, précédemment décrites ([9]), je suis amené à présenter une nouvelle conception de la structure du massif tout entier. Cette conception, encore seulement esquissée, ne préjuge en rien des résultats auxquels P. Vialon sera conduit par ses recherches approfondies, pour beaucoup inédites, sur les schistes cristallins de ce massif. Je n'envisagerai pas ici non plus le lien entre les processus tectoniques invoqués et les phases pétrogénétiques déjà distinguées par N. D. Chatterjee ([8]) et P. Vialon [([5]), ([6])]. Cependant, il résulte déjà de précieuses discussions préliminaires avec ce dernier chercheur que rien, dans ce qu'il a observé, ne s'oppose fondamentalement à l'interprétation esquissée ici.

L'élément inférieur du Massif Dora-Maira, que j'appellerai provisoirement « *complexe du Bas-Chisone* », se caractériserait avant tout par les schistes et conglomérats métamorphiques à graphite de Pinerolo, vraisemblablement carbonifères [Novarese, 1901, *in* ([10])]. Les gneiss de ce complexe sont mal connus; il semblerait qu'on y puisse distinguer des

éléments du socle de la série graphiteuse ([10]), des intrusions granodioritiques [Franchi et Novarese, discussion *in* ([10])], des porphyroïdes permiennes [([5]), ([6])] et d'éventuels lambeaux de la nappe superposée.

Le contact anormal délimitant ce complexe à son toit dessinerait un ovale presque fermé passant approximativement par Cumiana, Coazze, Perrero, Bobbio, Paesana et Saluzzo; il serait souligné par des niveaux pincés de quartzites et calcaro-dolomies triasiques, signalés par P. Vialon (1963) ([5]) ou les auteurs antérieurs ([11]), mais les calcschistes ophiolitifères en semblent absents.

L'élément supérieur du Massif Dora-Maira, ou « *nappe de la Varaita* », ne présenterait pas, au contraire, de Houiller développé. Il comprendrait avant tout les masses de socle anté-Houiller polymétamorphique de Venasca ([9]) et du val Germanasca, se relayant en coulisse et caractérisées par leurs associations marmoréo-amphiboliques (parfois à talc); puis la masse de Dronero, définie par son Permo-carbonifère à porphyroïdes et microgranites permiens [([5]), ([9])] et la masse de Bussoleno, peut-être équivalente au Nord; enfin, la masse de Sampeyre, surtout permo-triasique (poudingues quartzeux, schistes et quartzites) [([9]), ([5])]. Les pincées entre ces différentes masses, dessinant des arcs plus ou moins longs, sont caractérisés par la présence de calcschistes ophiolitifères.

Si, renonçant à multiplier les « passages latéraux », on accorde une valeur au découpage lithostratigraphique proposé, l'interprétation introduisant une nappe est la seule alternative aux « plis en blague à tabac » tels que les dessinait F. Sacco ([12]) d'après les conceptions de Franchi.

Le contact situé à la base de cette nappe complexe serait un plan de *charriage*, gauchi par le bombement tardif du massif, mais indiquant un déplacement d'au moins 20 km. Les contacts entre les masses de Dronero et de Sampeyre ne seraient que des traces de *rétroécaillages* atteignant au maximum 4 km dans des directions convergeant grossièrement vers le centre de l'arc alpin. Rappelons que les rétrocharriages connus au pic de Rochebrune et à Roccasparvera ([9]) atteignent environ 5 km. Le pli en retour du Valsavaranche et les écailles frontales du Grand Paradis révèlent à des niveaux plus profonds, des rétroécaillages d'une ampleur semblable [*voir* G. Elter, 1960 ([15])]. Quant au contact basal des masses de Dronero et de Bussoleno, indiquant des flèches de 10 à 15 km (mesuré par exemple entre Saluzzo et Valmala, près de Venasca), au minimum, on peut certes les considérer comme des rétroécaillages très vastes, mais il est sans doute plus vraisemblable d'y voir des *cisaillements auxiliaires* liés à la phase de charriage de la nappe de la Varaita. Celle-ci serait ainsi une vaste *écaille de socle* subdivisée, en partie pendant sa mise en place, en partie vers la fin de ce charriage (ou après ?), par des clivages peu obliques sur la stratification. Cette interprétation distingue notre hypothèse de celle d'É. Argand (pli couché à tête plongeante) et évoque au contraire celle qui est donnée de la nappe de Suretta dans les Grisons ([13]). De même,

nous n'attachons pas la valeur d'une nappe « cylindrique » unique à ces écailles de socles dont la position structurale est analogue : Mont Rose, Grand Paradis [(14), (15)] et nappe de la Varaita — mais qui peuvent être disjointes et mises en place suivant un mode et des directions éventuellement différents. Les massifs gneissiques à amphibolites de Callizano, Pallare et Savona, dont J. P. Bloch (16) vient de souligner la signification de lambeaux internes charriés sur le « Briançonnais ligure » et sous les « Schistes lustrés », sont pour nous une raison de plus pour concevoir la généralité de ce phénomène d'*écaillage du socle pennique interne*. Le style et l'ampleur de cet écaillage dans ces régions méridionales est conforme à ce qu'expose F. Ellenberger, dans une Note voisine, du style pennique en général.

Admettant cette interprétation du Massif Dora-Maira, on est amené à *replacer la nappe de la Varaita à la marge interne d'un vaste domaine à sédimentation houillère importante*, joignant la zone du Grand-Saint-Bernard à Ligurie. Le « géosynclinal briançonnais archaïque » de F. Ellenberger [1951, *voir* (3)] retrouverait ainsi son unité. Quant aux séries piémontaises de couverture, les « Schistes lustrés » des Alpes cottiennes, elles auraient leur patrie sur cette nappe de la Varaita ainsi replacée et sur sa marge interne. On comprendrait mieux, dès lors, les affinités austro-alpines frappantes de leur Trias (17).

Quelle était, dans cette hypothèse, *la couverture mésozoïque du domaine ainsi disponible* entre la zone d'Acceglio (18) et l'enracinement de la nappe de la Varaita ? Comme nous l'envisagions pour le seul soubassement des Schistes lustrés (17), on peut y concevoir des séries réduites de type briançonnais ou, localement, des séries temporairement subsidentes comme celle, connue plus au Nord, de la Grande Motte (14) ou encore des zones d'érosion complète. Mais il n'est pas impossible, non plus, que les Flyschs néocrétacés de l'Embrunais-Ubaye et des Alpes maritimes — ou certains d'entre eux — aient eu là une partie de leur bassin de sédimentation, au-dessus d'une couverture réduite ou érodée.

Dans ce dernier point (dont la discussion ne retentit pas sur la réalité de la nappe de la Varaita), nous formulons une *hypothèse de recherche* qui, pour n'être pas aujourd'hui la plus simple, mérite cependant d'être envisagée. Elle expliquerait l'absence apparente de copeaux de « Schistes lustrés » sous les nappes de Flyschs autrement que par le décoiffement régulier, au niveau du « complexe de base » (19), d'une série Schistes lustrés-Flysch où les niveaux de décoiffement accessoires n'auraient pourtant pas manqué sous les ophiolites. [L'énigmatique flysch chaotique ophiolitifère du Paneyron, découvert par C. Kerckhove (20), semble requérir une explication particulière.] L'expulsion précoce du Flysch se comprendrait alors par un effet de poussée du front de la nappe de socle piémontaise (nappe de la Varaita). Ce qu'on sait actuellement des éléments des conglomérats de ces flyschs [*voir* notamment ceux que

D. Haccard décrit dans la série de Moglio ([19])] s'accorderait avec une alimentation à partir d'une ride située à l'intérieur de ce domaine « briançonnais » élargi. Enfin, les mouvements entre Albien et Sénonien sont classiques dans les zones externes et périphériques des Alpes occidentales [*voir* J. Goguel ([21])] et dès l'Ouest du « Sillon lombard » ([22]), dans les Alpes orientales, où ils joueraient même, selon A. Tollmann ([23]), un rôle fondamental. L'individualisation de ce bassin de flysch, vers l'extérieur (Sud-Est ou Sud) d'une ride ([24]) où se trouvait peut-être déjà amorcé un cisaillement du socle, repris lors du charriage tertiaire de la nappe de la Varaita, serait l'effet local de ces mouvements d'âge crétacé moyen.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) FRANCHI, *Boll. Roy. Com. Geol. It.*, 1898, nos 3-4.
(2) ARGAND, *Matér. Carte géol. Suisse*, nouv. sér., 27, 1911.
(3) STAUB, *Beitr. Geol. K. Schweiz*, N. F., 103, 1958.
(4) GB. DAL PIAZ, *Atti R. Ist. Ven. Sc. Let. Arti*, 104, no 2, 1945, p. 467.
(5) VIALON, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 127 et 178; 1963, p. 194.
(6) VIALETTE et VIALON, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, Ét. géochron., 1, 1964, p. 730.
(7) MALARODA, *Année Géophys. Inter.*, 12, C. N. R. S., Paris, 1963, p. 2-28.
(8) CHATTERJEE, *Geol. Runds*, 53, no 2, 1964, p. 536.
(9) MICHARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 477; C. R. som., p. 217.
(10) ZANETTIN, *Atti Acc. Sc. Torino*, 98, 1964 (avec bibl.).
(11) *Carta geol. it.*, 1/100 000, feuille *Dronero-Argentera, Pinerolo et Susa*, Rome, Lib. d. Stato.
(12) SACCO, *Les Alpes orientales*, Turin, 1913, 195 pages.
(13) STREIFF, *Écl. Geol. Helv.*, 55, L, p. 77.
(14) ELLENBERGER, *Livre P. Fallot, Mém. Soc. géol. Fr.*, 2, 1963, p. 483.
(15) ELTER, *Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova*, 22, 1960.
(16) BLOCH, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 421 et 604.
(17) MICHARD et STURANI, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 382 (avec bibl.).
(18) LEMOINE, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 37, 1961, p. 97.
(19) LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 627 (avec. bibl.).
(20) KERCKHOVE, *Trav. Lav. Géol. Grenoble*, 39, 1963, p. 7.
(21) GOGUEL, *Ibid.*, 5, 1963, p. 20.
(22) AUBOUIN, *Ibid.*, p. 730.
(23) TOLLMANN, *Livre P. Fallot, Mém. Soc. géol. Fr.*, 2, 1963, p. 477.
(24) L'axe de cette ride pouvait être grossièrement Est-Ouest, suivant la direction générale de ces mouvements crétacés, ultérieurement masqué par des mouvements d'orientations différentes (charriages, rétrocharriages, bombements et effondrements).

(*Laboratoire de Géologie structurale
de la Faculté des Sciences d'Orsay, S.-et-O., Université de Paris.*)

TECTONIQUE. — *Nappe de cisaillement et érosion précoce dans les Alpes ligures*. Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux types de conceptions structurales des Alpes ligures s'opposaient jusqu'à ces dernières années. D'un côté, G. Rovereto [1] reprenant et développant les idées de E. Argand (1911, puis 1934), considérait qu'il s'agissait d'une grande nappe du premier genre (Termier, 1906) et qu'on pouvait alors, étant donné sa nature d'énorme pli couché, parler d'un flanc supérieur et d'un flanc inférieur renversé, et même d'un front. D'autre part, S. Franchi après D. Zaccagna, puis plus tard S. Conti, n'admettaient l'existence de chevauchement que dans des cas très localisés et pensaient implicitement, sans jamais l'exprimer de façon tranchée, que l'ensemble paléozoïque et sa couverture formaient un massif autochtone à structure en éventail. Plus récemment, cette deuxième conception a trouvé en Ligurie de nouveaux adeptes avec Kerez et Streiff, puis M. Richter [2]; ces auteurs considèrent que la « fenêtre de Castelvecchio » (J. Boussac, 1910) et la « fenêtre du Sanctuaire de Savona » (G. Rovereto, 1909) sont des grabens effondrés dans la masse du pennique ligure; il n'est donc plus possible pour eux d'y voir des éléments du substratum (« flysch » de Castelvecchio) ou du flanc inférieur (Houiller du Sanctuaire) de la nappe du Grand-Saint-Bernard telle que G. Rovereto la concevait.

On peut souligner que ces conceptions ne font que refléter, en fait, les idées que ces auteurs se faisaient de la structure de la chaîne des Alpes occidentales. Les opposants à l'existence alléguée des nappes de style pennique, parmi lesquels en Italie on peut citer en priorité S. Franchi, s'appuyaient, d'une part sur des considérations stratigraphiques basées sur de prétendus « passages latéraux », utilisés comme des panacées, et d'autre part, sur l'inexistence des charnières des nappes penniques telles que les dessinaient É. Argand et ses adeptes. De plus, on concevait malaisément par quel mécanisme pouvaient se dérouler ces gigantesques plis couchés.

Les recherches que j'ai entreprises [3] depuis plusieurs années dans les Alpes ligures m'ont amené à modifier notablement les données stratigraphiques et structurales précédemment admises.

Ainsi, j'ai pu montrer qu'il existe plusieurs unités tectoniques allochtones reposant sur le massif paléozoïque ligure (ou sur sa couverture propre) qu'on peut, en première approximation, considérer comme la prolongation de la zone houillère briançonnaise. Parmi ces éléments exotiques, il faut distinguer, d'une part ceux qui sont constitués par une série sédimentaire mésozoïque et, d'autre part, la nappe de socle constituée

par les massifs gneissiques, séparés, de Calizzano-Bardineto, de Pallare et de Savona.

Cette nappe de socle est issue d'un *cisaillement*; on constate, en effet, que les bandes d'amphibolite et de gneiss qui soulignent la structure interne des massifs cristallins, sont tranchées par la surface basale de contact anormal ([4]). Il s'agit, peut-être, d'un des exemples le plus objectivement établis de nappe de ce type dans les zones penniques des Alpes occidentales.

La mise en évidence de ce style tectonique mettant en œuvre des masses de socle, vient confirmer les conceptions que F. Ellenberger ([5]) soutient depuis plus de dix ans (1954-1958). Tout récemment, cet auteur (1965) montre que l'hypothèse de charriage par cisaillement du socle est la meilleure explication de l'excès des couvertures par rapport aux socles actuellement disponibles dans les Alpes franco-italiennes. Un tel mécanisme est aussi invoqué par A. Michard ([6]) qui propose pour la structure du massif de Dora-Maira une hypothèse selon laquelle celui-ci serait constitué par l'empilement d'une vaste écaille de socle (nappe de la Varaita) sur le complexe du Bas-Chisone (comprenant entre autres les schistes et conglomérats de Pinerolo).

Cette notion de cisaillement du socle, selon des surfaces subhorizontales, appelle la question de l'ampleur du déplacement. Si l'on se reporte aux estimations que F. Ellenberger donne, à propos du rapprochement entre le massif du Grand Paradis et la zone Vanoise-Mont-Pourri, on constate que celui-ci peut se chiffrer en dizaines de kilomètres ([7]).

Ce nombre ne paraît pas exagéré. En Ligurie, la disposition des structures implique, pour le massif de Savona, une flèche minimale de recouvrement de l'ordre de la quinzaine de kilomètres; plus à l'Ouest, le déplacement minimal est encore plus considérable pour le lambeau de Calizzano-Bardineto : il est d'au moins 25 km; remarquons cependant que, pour ce dernier massif, qui a « largué ses amarres », il est possible que le déplacement total provienne d'un transport secondaire par entraînement sous des unités plus élevées. Enfin, dans l'hypothèse que propose A. Michard pour le massif de Dora-Maira, il y aurait un déplacement d'environ 20 km au minimum.

Les grands cisaillements ne se sont pas produits uniquement dans le socle. La géométrie actuellement observée nous indique en effet que l'unité du Monte Gallero, par exemple, est tronquée à la base par une surface de cisaillement. Ce sont de tels accidents qui, en Ligurie, seraient responsables de la désolidarisation du socle et de sa couverture. On ne peut pas, en effet, faire appel à des niveaux incompétents favorisant le décollement, tels que le gypse du Trias dont le rôle dans la Vanoise ou dans le Briançonnais a si souvent été souligné. Les cisaillements dans la couverture sont sans doute des accidents provoqués, à l'avant, par le cisaillement du socle. Ainsi, on peut concevoir que l'unité du Monte Gallero a

été expulsée en avant par le charriage du massif de Calizzano-Bardineto. Cette hypothèse trouve sa confirmation dans la découverte récente d'un affleurement de conglomérats analogues à ceux du Monte Gallero, situés dans la vallée entre Calizzano et Bardineto et qui semblent bien coincés sous le massif gneissique. Le même processus cisaillant peut être invoqué pour interpréter la présence des masses exotiques de Trias dolomitique « flottant à la dérive » sur le « briançonnais ligure ».

Les paquets allochtones, tant de socle que de couverture, reposent indifféremment sur tous les termes de la série du paléozoïque ligure ou même sur sa couverture de type réduit (série de type série d'Acceglio sur la côte ligure) : le massif de Calizzano-Bardineto, par exemple, repose sur le Carbonifère (schistes noirs du Stéphanien) sur son bord oriental et sur les schistes permiens du bassin de Garessio sur son bord occidental; les écailles coincées sous le massif gneissique et comportant des quartzites du Trias et des calschistes [8] d'âge présumé crétacé sont des lambeaux traînés de la couverture réduite de ce paléozoïque. Ce dispositif ne s'interprète bien que si l'on admet que la mise en place des unités charriées s'est faite sur une *surface d'érosion*. On est amené, de cette façon, à concevoir, comme F. Ellenberger l'a fait en Vanoise, une phase d'érosion intense, susceptible de faire disparaître la couverture mézozoïque et une partie importante du paléozoïque, antérieurement au serrage paroxysmal et au métamorphisme.

La tectonique par cisaillement qui vient d'être envisagée ici et qui apparaît en Ligurie avec des caractères particulièrement nets semble être très générale dans les Alpes occidentales internes; elle permet de comprendre l'empilement d'unités constituées de matériel rigide (gneiss ou masses importantes de Trias dolomitique) en l'absence de niveaux dits de décollement. Au Nord de Cuneo, dans les Alpes Cottiennes, le mouvement des lames de socle et de leur couverture triasique, a une direction supposée du Nord-Est au Sud-Ouest ou d'Est en Ouest; ce mouvement peut être considéré, dans le cadre de l'interprétation de l'arc des Alpes occidentales proposée par J. Goguel [9], comme un contre-coup du mouvement principal responsable de la formation des Alpes et dirigé du Sud au Nord. Mais cette explication n'est plus possible en Ligurie où le déplacement des écailles s'est fait du Nord au Sud. Si l'on adopte l'hypothèse de J. Goguel, il faut alors imaginer que le bloc ligure s'est, lui aussi, déplacé du Sud vers le Nord en emboutissant à l'arrière le bloc padan qui s'écaillerait à rebours. Ce déplacement pourrait être lié à celui de la Provence qui est supposée, elle aussi, s'être déplacée vers le Nord [10].

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) G. Rovereto, *Mem. Soc. geol. Ital.*, 2, 1939 (avec bibliographie).

(2) M. Richter, *N. Jb. Geol. Paleont. Abhdlg. Dtsch.*, 107, n° 3, 1959, p. 110.

(3) J.-P. Bloch, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1961 p. 63 ; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 421.

(5) On peut rappeler que P. Termier (1910) avait déjà remarqué que la surface inférieure de charriage du massif de Savona fait un angle variable avec les bancs de gneiss ou d'amphibolite. Il interprétait ce massif comme un « coin » formé par un morceau du pays dinarique poussé sur les Alpes.

(5) F. Ellenberger, *Mém. Carte géol. France*, 1958; *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4008.

(6) A. Michard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4012.

(7) *Voir* aussi le calcul effectué par M. Lemoine, in *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1195.

(8) La présence de ces copeaux de calcschistes crétacés qu'on trouve aussi bien sous les gneiss que sous les paquets de Trias dolomitique (comme, par exemple, sous le Trias du Monte Sotta) empêche d'accepter, en Ligurie, l'hypothèse étudiée par A. Michard (1965) selon laquelle un bassin, dans lequel se serait déposé le Flysch à Helminthoïdes, serait situé entre la zone d'Acceglio (qui se prolonge en Ligurie) et le domaine dont est issu le complexe de socle charrié (nappe de la Varaita dont l'homologue serait constitué par la nappe du Savonese et de Calizzano-Bardineto). Rien, en Ligurie, au surplus, ne porte témoignage d'une phase orogénique crétacée.

(9) J. Goguel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, no 1, 1963, p. 20.

(10) Le problème de la datation des événements évoqués dans cette Note sera envisagé ailleurs.

(Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure. 24, rue Lhomond, Paris, 5e).

TECTONIQUE. — *Sur l'existence d'une zone intermédiaire entre Prébétique et Subbétique dans les provinces de Murcie et d'Alicante (Espagne).* Note (*) de M. **Jacques Azéma**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de séries à faciès de transition, entre ceux du Prébétique (*s. s.*) et du Subbétique (*s. s.*), dans les provinces d'Alicante et de Murcie, nous révèle la grande importance de ce domaine de sédimentation intermédiaire dans la paléogéographie des zones externes des Cordillères bétiques.

Depuis les travaux de M. Blumenthal et de P. Fallot on distingue, dans les zones externes des Cordillères bétiques, deux grands ensembles tectoniques et paléogéographiques. Ce sont : le Prébétique, autochtone et néritique, au Nord; et le Subbétique, charrié du Sud vers le Nord sur l'ensemble précédent et essentiellement pélagique, au Sud. La découverte par A. Foucault ([1]), dans la région d'Huescar (province de Grenade), de séries *intermédiaires*, c'est-à-dire présentant des faciès de transition (représentés, par exemple, à l'Aptien par des calcaires oolithiques à Orbitolines) entre ceux du Prébétique (*s. s.*) et du Subbétique (*s. s.*), lui a permis d'adopter l'hypothèse suivant laquelle « le Subbétique serait modérément charrié sur le Prébétique ». Cette interprétation, dans laquelle Prébétique et Subbétique appartiennent à un seul et même grand domaine de sédimentation, avait été déjà proposée, mais non démontrée, par M. Blumenthal et P. Fallot.

L'étude des abords orientaux de Pinoso (province d'Alicante), puis celle du flanc méridional de la Sierra de la Pila (province de Murcie), m'ont récemment montré la présence de ces séries à faciès mixtes dont l'existence avait été également constatée par R. Busnardo ([2]) et J. Paquet ([3]) dans des régions situées plus à l'Ouest.

A. *Le lambeau à faciès intermédiaires d'Almorqui.* — Au Sud du village de Casas del Señor, situé à 8 km à l'Est de Pinoso, on observe, au Nord du front de chevauchement du Subbétique (*s. s.*) sur le Prébétique (*s. s.*), un petit lambeau de recouvrement ayant quelque 2 km d'Est en Ouest sur 0,5 km du Sud au Nord. Il est formé, dans sa moitié orientale, de calcaires gréseux riches en Nummulites; alors qu'à l'Ouest, à proximité de la « Fuente de Almorqui », on peut voir, en plus, des marnes gréseuses (à quartz abondant, muscovite et glauconie) à très rares débris d'Ammonites (Crétacé inférieur probable) et des calcaires oolithiques à Orbitolines de l'Aptien.

Cet ensemble repose, par l'intermédiaire d'une semelle de Keuper (argilites, gypse et ophites), sur des niveaux détritiques miocènes formant la retombée septentrionale de l'anticlinal autochtone du Gorgori.

B. *La série intermédiaire de la Garrapacha.* — La Sierra de la Pila constitue, à l'Est de Cieza et au Nord-Ouest de Fortuna, un des reliefs

les plus importants de la bordure orientale de la province de Murcie. La partie est de ce massif, qui culmine à 1261 m, domine directement le petit village de la Garrapacha établi à son pied sud. Elle correspond à une imposante masse carbonatée dont le caractère allochtone avait été mis en évidence par P. Fallot ([4]) il y a une vingtaine d'années. Cet important lambeau de charriage, entièrement formé de dolomies grises du Lias, repose par l'intermédiaire d'une sole de Keuper (argilites et gypse) sur une série normale, dite de la Garrapacha, affectée de nombreux replis.

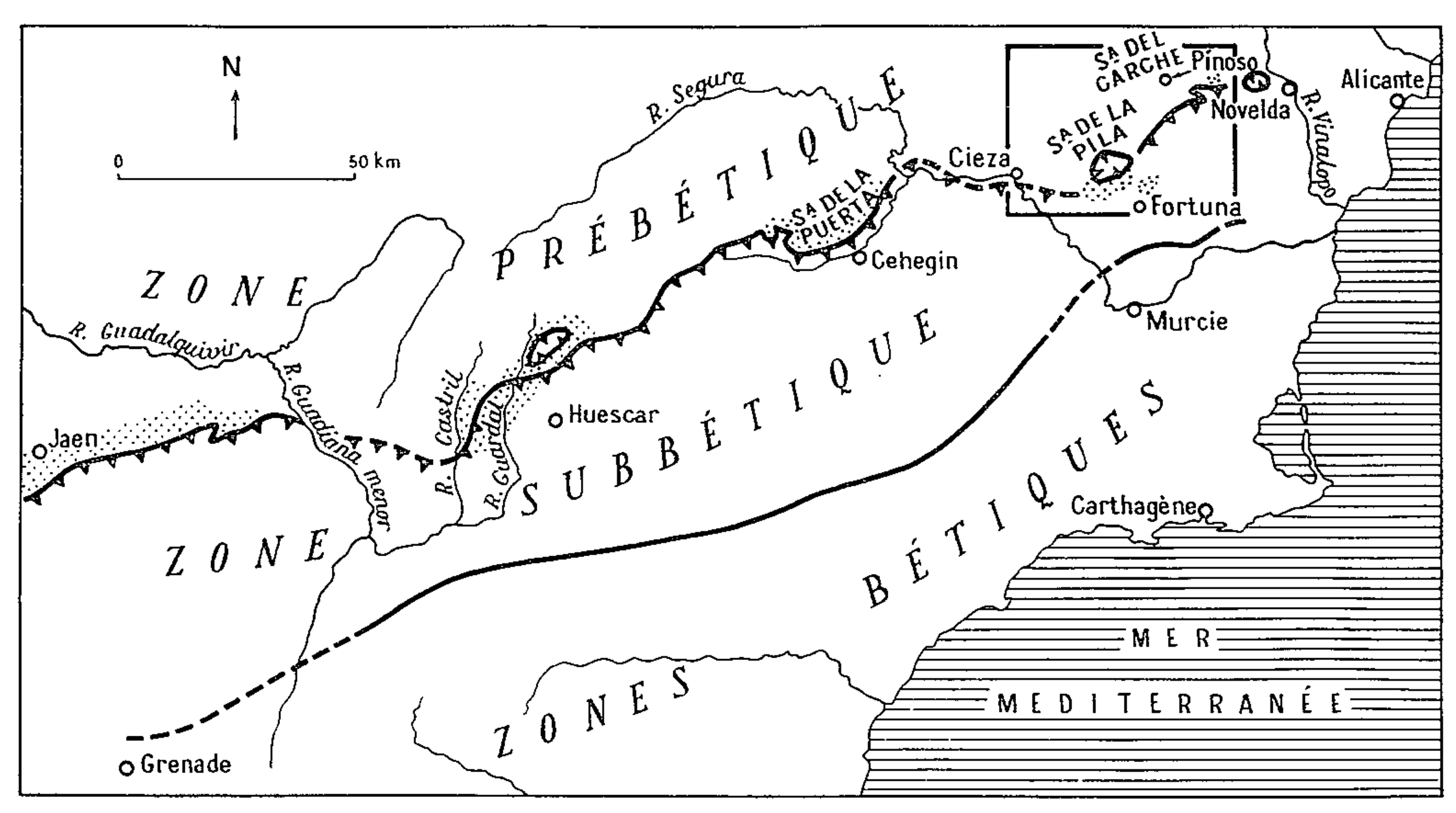


Fig. 1.

Situation du secteur étudié et localisation des régions (en pointillés) où ont été reconnus des affleurements appartenant aux séries intermédiaires.

Celle-ci, aux abords du village, montre successivement, au Nord d'une faille qui l'amène directement au contact d'une large bande de Keuper allochtone, du Sud vers le Nord :

— une puissante barre (au moins 50 m) de calcaires oolithiques à Orbitolines (Aptien) ([5]);

— des sables et marnes sableuses jaune roux;

— un épais ensemble gris blanc de marno-calcaires en petits bancs, riches en *Globotruncana*, dont la partie tout à fait supérieure présente des niveaux colorés (jaunes, roux et roses);

— enfin, une formation « flyschoïde » tertiaire qui est directement surmontée par les dolomies liasiques allochtones de la Pila.

Dans le « Barranco del Mulo », profond ravin Nord-Sud qui se trouve à environ 2 km à l'Ouest de la Garrapacha, cette série affleure beaucoup plus largement. Sa partie septentrionale (Crétacé supérieur et Tertiaire) correspond alors au flanc sud renversé d'un étroit synclinal à cœur marno-gréseux (Miocène ?). Le flanc nord de ce synclinal correspond à la retombée sud du vaste anticlinal du Caramucel (partie occidentale autoch-

tone de la Sierra de la Pila). Ce dernier, essentiellement constitué de Nummulitique à faciès prébétique, se relie, vers le Nord, au bombement prébétique (*s. s.*) du Carche dans lequel affleurent des formations crétacées, néritiques ou épicontinentales. L'opposition de faciès entre ce Crétacé prébétique (*s. s.*) et celui de la série de la Garrapacha est considérable.

Cette série de la Garrapacha ressemble beaucoup à celle de « l'unité de la Puerta », décrite au Nord de Cehegin par P. Fallot ([4]), puis J. Paquet ([3]), et qui comprend des termes allant du Tithonique au Miocène inférieur.

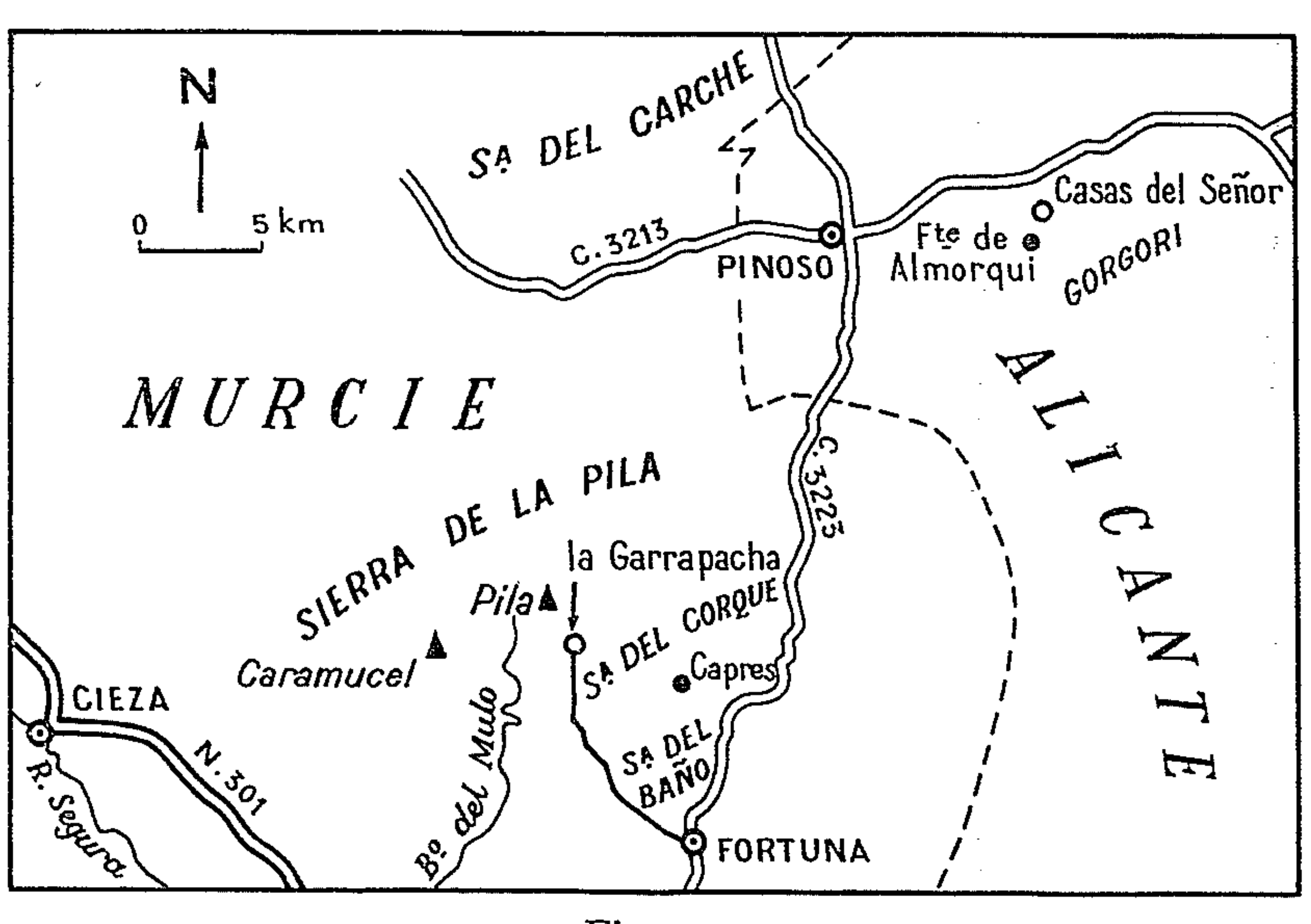


Fig. 2.

C. *La série intermédiaire du Corque.* — La Sierra del Corque (785 m), située entre Fortuna et la Garrapacha, se dresse au Nord du hameau de Capres (ou Cabrer) et fait face au rebord septentrional de la Sierra del Baño. Ce petit massif a fait l'objet d'une étude rapide de la part de P. Fallot ([4]) qui y signale des formations appartenant au Secondaire et au Nummulitique. Celles-ci apparaissent très vraisemblablement en position autochtone, bien que l'extension de la couverture néogène post-nappe ne permet pas d'en être certain. Cette série présente des caractères originaux :

1° les faciès du Lias au Néocomien sont tout à fait comparables à ceux du Subbétique (*s. s.*);

2° les termes supérieures (Crétacé moyen à Nummulitique), riches en niveaux gréseux ou « flyschoïdes » évoquent fortement ceux des formations de la Garrapacha ou des séries intermédiaires connues plus à l'Ouest. Remarquons enfin la grande identité qui existe entre cette série, peut-être autochtone, et celle de « l'unité du rio Guardal », découverte au Nord-Est de Grenade par A. Foucault, et qu'il rattache au Subbétique ([6]).

D. *Conclusion.* — L'existence, dans l'Est des Cordillères bétiques, de séries à faciès mixtes, en position autochtone ou parautochtone (séries

intermédiaires de la Garrapacha et du Corque ?), ou en situation allochtone (unité « intermédiaire » d'Almorqui), nous révèle la grande importance de ce domaine de sédimentation, caractérisé par des dépôts dont les uns ont des affinités prébétiques, les autres des faciès subbétiques.

La série du Corque, à cachet subbétique du Lias au Néocomien, correspond selon toute vraisemblance à la bordure méridionale d'une telle zone intermédiaire. Malheureusement, l'abondance des formations néogènes, postérieures à la phase tectonique principale, ne permet pas d'analyser les relations entre cette série et celle de la Garrapacha dont le caractère autochtone ne fait aucun doute et qui peut se placer, elle aussi, à la bordure méridionale de la zone intermédiaire.

Ces séries intermédiaires, maintenant connues de Jaen à Pinoso [c'est-à-dire sur plus de 300 km d'Ouest en Est ([7])], correspondent donc à un élément paléogéographique dont la continuité longitudinale et la permanence (au moins du Crétacé inférieur à la fin du Nummulitique) en font l'un des traits fondamentaux des zones extenes des Cordillères bétiques.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) A. FOUCAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2038; *in* Livre à la mémoire de P. Fallot, *Mém. h.-sér. Soc. géol. Fr.*, 1, 1960-1962, p. 175-182; *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 599-602; (7), 4, 1962, p. 446; *Geol. en Mijnb.*, 43, 1964, p. 268-272.

([2]) R. BUSNARDO, *in* Livre à la mémoire de P. Fallot, *Mém. h.-sér. Soc. géol. Fr.*, 1, 1960-1962, p. 189-198.

([3]) J. PAQUET, *Ann. Soc. géol. Nord*, 82, 1963, p. 235-240; *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 5, 1963, p. 1035-1040.

([4]) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Inst. Lucas Mallada, Madrid, 1945.

([5]) Cette barre à Orbitolines, ainsi que les sables et marnes sableuses jaune roux, avaient été rapportés à tort par P. Fallot au Tertiaire (*in* P. FALLOT, 1945, p. 420, *fig.* 226).

([6]) Voir *fig.* 2, *in* A. FOUCAULT, 1964.

([7]) J'ai eu l'occasion d'observer des calcaires oolithiques à Orbitolines au-delà de Pinoso, à l'Est du km 6 de la route Agost-Montforte del Cid, dans un des petits massifs qui s'élèvent au Nord de la route Alicante-Novelda.

(*Laboratoire de Géologie générale
de la Faculté des Sciences*, 1, *rue Victor Cousin, Paris*, 5e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Les premiers micromammifères du Pliocène d'Espagne; précisions chronologiques et biogéographiques sur la faune d'Alcoy.* Note (*) de MM. **Louis Thaler, Miguel Crusafont** et **Rafael Adrover**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte à Alcoy, localité anciennement connue par sa faune de grands Mammifères, de huit espèces de *Rodentia,* deux de *Lagomorpha* et de restes d'Insectivores et de Chiroptères probables. Faune plus ancienne que celles de Sète et Nîmes, mais qu'on doit tout de même maintenir dans la zone paléomammalogique de Perpignan. La composition de la faune de Rongeurs, particulière à l'Espagne et au Languedoc, permet de définir une région dite *ibéroccitane.*

Le gisement de Mammifères fossiles d'Alcoy (Alicante) est l'un des plus anciennement connus d'Espagne, avec ceux de Concud (Teruel), du « Pikermien », et de San Isidro, du Vindobonien. Son âge a provoqué de bien nombreuses discussions, et ce n'est qu'en 1955 qu'il a pu être finalement déterminé (Crusafont et Villalta) grâce à la révision des collections Visedo et de l'École des Mines, à Madrid : les lignites fossilifères d'Alcoy appartiennent au Pliocène, ainsi que Depéret (1909) en avait fait l'hypothèse [(1), (2)]. Les auteurs déjà cités précisaient qu'il s'agissait du Pliocène inférieur (niveau du Roussillon).

La liste faunique, comprenant uniquement des grandes formes, était établie comme suit : *Hyænarctos insignis* Gerv., *Hipparion crassum* Gerv., *Rhinoceros* sp. (cf. *megarhinus* Cuv.), *Sus minor* Dep., *Capreolus austriacus* De Ser., *Gazella borbonica* Dep., *Parabos boodon* Gerv., *Anancus arvernensis* Cuv.

Dix ans plus tard, l'un d'entre nous (R. Adrover), a procédé au lavage et au tamisage des lignites d'Alcoy. Il a pu déceler ainsi une faune de petites formes déjà assez riche. Un premier examen de cette faune corrobore les résultats établis depuis 1955 et nous permet de signaler les premiers Rongeurs, Lagomorphes et Insectivores du Pliocène d'Espagne.

L'étude des Rongeurs permet à Alcoy, pour la première fois, de distinguer un degré de passage entre la faune pikermienne d'Espagne et la faune pliocène classique du Roussillon. Les relations fauniques d'Alcoy demeurent cependant plus étroites avec les gisements plus récents du Languedoc et du Roussillon (zone biochronologique dite de Perpignan) qu'avec les gisements plus anciens d'Espagne (zone de Teruel).

Les Lagomorphes comprennent deux espèces : un Ochotonidé du genre *Prolagus* et un Léporidé du genre *Hypolagus.* Ce dernier représente une espèce nouvelle caractérisée en particulier par la présence d'un sillon sur la face antérieure de la prémolaire P_3 inférieure.

Les Insectivores sont représentés par deux espèces : un *Galerix* assez voisin du *G. exilis* du Pliocène, et un sovicidé du genre *Sovex* pour le

moment indéterminable spécifiquement. La probable présence d'un Chiroptère se manifeste par la trouvaille d'une canine supérieure assez typique.

Ce sont les Rongeurs proprement dits (*Rodentia*) qui grâce à des études récentes sur les faunes de la zone de Teruel (Los Mansuetos) et de la zone de Perpignan (Sète, Nîmes) se prêtent dès maintenant aux comparaisons les plus nuancées ([3]). Les restes récoltés se répartissent entre huit espèces :

GLIRIDÆ. — *Eliomys* aff. *intermedius* Friant (quatre dents jugales inférieures). Les molaires sont approximativement de même taille, mais proportionnellement moins larges, que celles d'*E. intermedius* (espèce décrite à Sète et signalée à Nîmes). L'espèce d'Alcoy, comme celle de Sète et Nîmes, présente une crête supplémentaire au milieu du talonide ce qui la fait paraître plus évoluée que l'actuel *E. quercinus* et la rapproche de *Dryomys*. Le matériel d'Alcoy comprend une prémolaire inférieure (dent encore non décrite chez *E. intermedius*) construite comme celle d'*E. quercinus* et bien différente par conséquent de celle de *Dryomys*; ceci confirme le rattachement de cette lignée encore mal connue au genre *Eliomys*.

Muscardinus nov. sp. (deux molaires M_1 supérieures à six crêtes transversales). Cette espèce ne peut donc pas appartenir à la lignée à cinq crêtes transversales qui conduit à l'actuel *M. avellanarius* à partir de *M. pliocænicus* Kowalski. La M_1 supérieure de *M. dacicus* Kormos présente six crêtes mais est beaucoup plus allongée et de plus forte taille que celle de l'espèce d'Alcoy. Cette nouvelle espèce, qui est probablement représentée aussi à Nîmes (par un unique spécimen de M_2 supérieure) pourrait descendre de *M. sansaniensis* Lartet par l'intermédiaire d'une forme inédite de Can Llobateres ([4]) et se trouver à l'origine de *M. dacicus* par l'intermédiaire peut-être d'une forme de Podlesice ([5]).

MURIDÆ. — *Parapodemus* sp. indet. Le plus petit des muridés d'Alcoy n'est représenté que par un seul spécimen, une M_1 supérieure attribuable, sans plus de précision pour l'instant, au genre « fourre-tout » *Parapodemus*.

Anthracomys ellenbergeri Thaler. Fréquent à Alcoy, ce muridé se distingue de son congénère de Los Mansuetos, *A. majori* Schaub, par une taille absolue moindre et des couronnes relativement plus hautes. *A. ellenbergeri* est décrit à Sète, où il est très rare et signalé à Nîmes où il est très abondant.

Stephanomys aff. *donnezani* Depéret. Aussi fréquent que le précédent, ce muridé se rapproche beaucoup de *S. donnezani* tel qu'on le récolte en abondance à Sète et à Nîmes. Mais dans ces deux gisements les dents sont de taille absolue plus grande et à couronnes un peu plus hautes qu'à Alcoy.

Apodemus sp. (cf. *A. dominans* Kretzoi?). Un peu moins fréquent que les deux précédents, ce muridé paraît appartenir à la même espèce que l'*Apodemus* de Nîmes. Il pourrait s'agir d'une espèce décrite dans le Plio-pléistocène d'Europe centrale.

Cricetidæ. — *Ruscinomys* aff. *europæus* Depéret. Très abondant à Alcoy, ce cricétodontiné représente clairement un intermédiaire entre l'espèce de Los Mansuetos, *R. schaubi* Villalta et Crusafont, dont il est encore très proche par la taille, et l'espèce beaucoup plus grande de Sète et de Nîmes, *R. europæus*, dont il atteint presque le degré d'évolution morphologique.

Cricetus aff. *angustidens* Depéret. Assez abondant, ce cricétiné se compare étroitement à *C. angustidens*, rare à Sète et fréquent à Nîmes. Mais la forme d'Alcoy est de taille nettement plus faible et représente aussi quelques différences morphologiques de détail.

Conclusions. — A l'exception de *Parapodemus*, qu'il est encore impossible de déterminer spécifiquement, on voit que toutes les espèces de rongeurs d'Alcoy sont voisines d'espèces connues en Languedoc dans les gisements de la zone de Perpignan; il pourrait même y avoir identité spécifique dans le cas d'*Anthracomys*. Les différences observées chez *Ruscinomys* et *Stephanomys* indiquent clairement que les formes d'Alcoy sont moins évoluées (moindre élévation des couronnes) et l'on peut interpréter dans le même sens les différences notées chez *Cricetus* (taille moindre) et *Eliomys* (moindre largeur des couronnes). Le gisement d'Alcoy est donc plus ancien que Sète et Nîmes (eux-mêmes contemporains du Serrat-d'en-Vacquer à Perpignan). Cependant la faune d'Alcoy est plus récente que celle de Los Mansuetos dont elle diffère beaucoup plus qu'elle ne diffère de celle de Sète et Nîmes. Seuls, deux des genres de la faune d'Alcoy, sont représentés dans la faune de Los Mansuetos : *Anthracomys*, par une espèce bien distincte qui n'est peut-être pas l'ancêtre de celle d'Alcoy, et *Ruscinomys*, par une espèce morphologiquement beaucoup plus primitive. Il est donc justifié de placer Alcoy dans la zone paléomammalogique de Perpignan; Alcoy pourrait cependant servir à définir

Zones paléomammalogiques [3].	Gisements dans la région ibéroccitane.	Corrélations.	
	Puebla de Valverde	Villafranchien	
	Villaroya		
Zone de Perpignan......	Perpignan, Sètes, Nîmes	Pliocène *s. str.*	Faunes à *Hipparion*
	Alcoy		
Zone de Teruel..........	Los Mansuetos	Pontien *s. str.* = Pikermien	
Zone de Sabadell........	Montredon	Pontien *s. lat.* = Vallésien	
	Can Llobateres		

une sous-zone inférieure tandis que Perpignan définirait une sous-zone supérieure (tableau I).

Il est remarquable de retrouver en Espagne un type de faune de rongeurs connu à la même époque dans le Midi de la France; ceci nous permet de définir une région *ibéroccitane* dont les faunes sont caractérisées : par l'abondance et la diversité des muridés; 2° par la coexistence d'un genre de cricétidé autochtone endémique, *Ruscinomys* et d'un genre de cricétidé allochtone ubiquiste, *Cricetus*; 3° par la rareté ou l'absence des cricétidés allochtones hypsodontes (*Trilophomys*, *Mimomys*, etc.). Ces faunes sont en cela très différentes de celles qu'on connaît dans le Pliocène du reste de l'Europe.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) M. Crusafont et J. Villalta, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 7-8, 1955, p. 148-150.

(2) Ch. Depéret, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 140-143.

(3) L. Thaler, *Thèse*, Paris, 1964.

(4) J.-L. Hartenberger et L. Thaler, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3333.

(5) Voir *fig.* 3 D *in* K. Kowalski, *Acta Zool. Cracov.*, 8, 1963, p. 534-567.

(*Musée de Sabadell, Colon* 13, *Espagne*
et *Laboratoire de Géologie, Université de Montpellier.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'une faune entomologique permienne à Madagascar.* Note (*) de M. **Renault Paulian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'origine de la faune entomologique de Madagascar, qui a été l'objet d'une série de travaux récents ([1]) oppose partisans et adversaires du continent de Gondwana, le terme étant pris au sens le plus large, c'est-à-dire désignant une masse continentale articulée sur l'Afrique, l'Asie du Sud et l'Australie.

La découverte d'Insectes fossiles du Permien aurait pu aider à résoudre le problème, compte tenu des connaissances acquises sur les faunes permiennes australiennes et holarctiques [([2]), ([3])].

Après de longues recherches infructueuses par plusieurs naturalistes dans les formations de la Sakoa, M. Otto Appert, vient de découvrir un gisement d'Insectes fossiles qui m'ont été transmis, par l'intervention de M. Besairie, Chef du Service Géologique de Madagascar et par M. Appert lui-même.

Les fossiles (accompagnés de *Glossopteris indica* et de *Gangamopteris major* et *cyclopteroides*) selon d'anciennes déterminations à revoir) se situaient comme suit :

— Groupe de la Sakamena, à Reptiles : Permien supérieur (*Rhinesuchus*, *Tangasaurus*), en liaison avec les formations marines du Nord, datées du Permien supérieur par les Ammonites;

— Intercalation marine de Vahitolia à *Productus* et *Spirifer*;

— Groupe de la Sakoa :

  — Série rouge, grès et argiles avec un Dicynodonte : Permien moyen;

  — Série à charbon (Insectes dans le faisceau charbonnier supérieur de Mavonon) : Permien inférieur ?

— Formation glaciaire.

D'après M. Appert, les empreintes ont été trouvées sur la rive droite de la Mavonono, dans la continuation des couches dites à charbon. La composition de la flore de cette couche diffère de celle de la couche V, dans la région de la mine de la Sakoa.

Jusqu'ici, une faune entomologique permienne est signalée :

— du Permien inférieur du Kansas et de l'Oklahoma;

— du Permien supérieur russe et australien;

— du Permien du Brésil (avec une seule espèce mal connue).

Les découvertes malgaches se situent, sans doute, entre les deux plus bas niveaux permiens vers la limite inférieure du Permien moyen ou à la limite supérieure du Permien inférieur.

Le matériel découvert comprend, dans l'ordre des *Protorthoptères*, une empreinte d'aile et une contre-empreinte d'un fragment appartenant, semble-t-il, à une famille nouvelle : *Appertiidæ*, nouvelle famille pour le genre *Appertia* nov. et l'espèce *A. besairiei* nov. (*fig.* 1 *a*). Il s'agit d'une empreinte à apex gauche, de l'extrémité d'une aile de très grande taille (le fragment, représentant à peine les deux tiers de l'aile entière, mesure 40 mm). La nervation montre une Sc pectinée : R_1 avec plusieurs rameaux radiocostaux dont certains ramifiés : R''_s simple et court, inséré au-delà du milieu : M à dix branches terminales, certaines à trois rameaux; Cu à huit branches terminales, deux branches biramées; anales à trois branches dont deux biramées. Du moins, est-ce ainsi que nous interprétons la nervation, en l'absence de la base de l'aile. Le caractère simple et distal de R''_s, isole la famille des autres Protorthoptères connus.

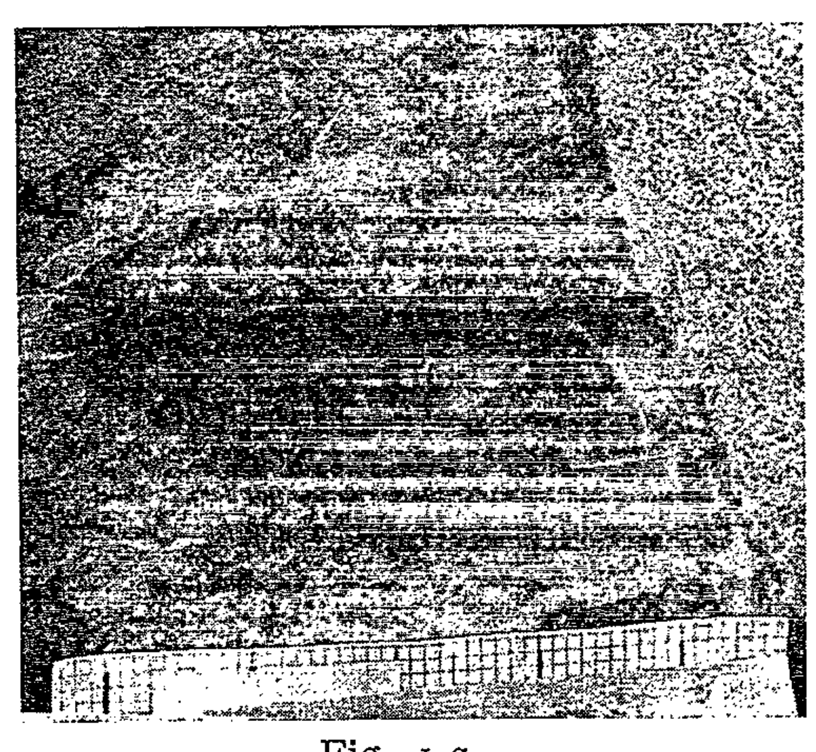


Fig. 1 *a*.

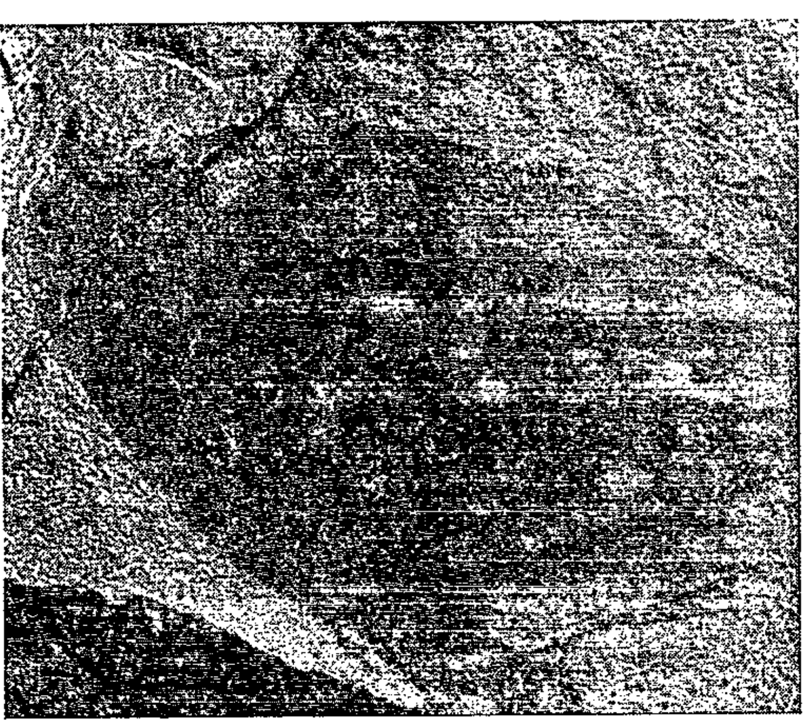


Fig. 1 *b*.

a. *Appertia besairiei*, nov. gen. nov. sp.
b. Aile de Mécoptéroïde (?) (clichés O. Appert).

La nervation est très régulière, comportant des transversales régulièrement disposées. Une nervure longitudinale supplémentaire, à la base, entre R''_s et M, reliée à ces deux nervures par des transverses.

Deux autres échantillons peuvent être rattachés, avec doute, aux Mécoptéroïdes. Il s'agit, d'une part, d'une empreinte et d'une contre-empreinte de la partie moyenne d'une aile, fragment mesurant 30 mm de long (*fig.* 2). D'autre part, d'un fragment de 25 mm de long de la partie moyenne d'une aile qui en diffère, nettement, par quelques détails, en particulier dans les branches bifurquées du secteur radial (*fig.* 3). Ces fragments sont caractérisés par un secteur costal à nombreuses nervures, particulièrement serrées, dans une aire rappelant un ptérostigma; Sc se terminant sur R, R''_s à dichtomies successives : des transverses régulières et assez nombreuses. Les dimensions des fragments, l'absence de la base de l'aile et de l'aire anale, ne justifient pas la création d'une unité taxonomique nouvelle, mais, ce qui subsiste de la nervation, ne semble pas permettre de rattacher ces empreintes à des formes déjà connues.

Enfin, les deux tiers terminaux d'une aile large, longue de 43 mm, à membrane semée de taches rectangulaires claires, à Sc se terminant sur R avant l'apex, à nombreuses nervures transverses dans le secteur costal, mais, à nervation peu lisible (*fig.* 1 *b*) semble pouvoir aussi être rattachée aux Mécoptéroïdes.

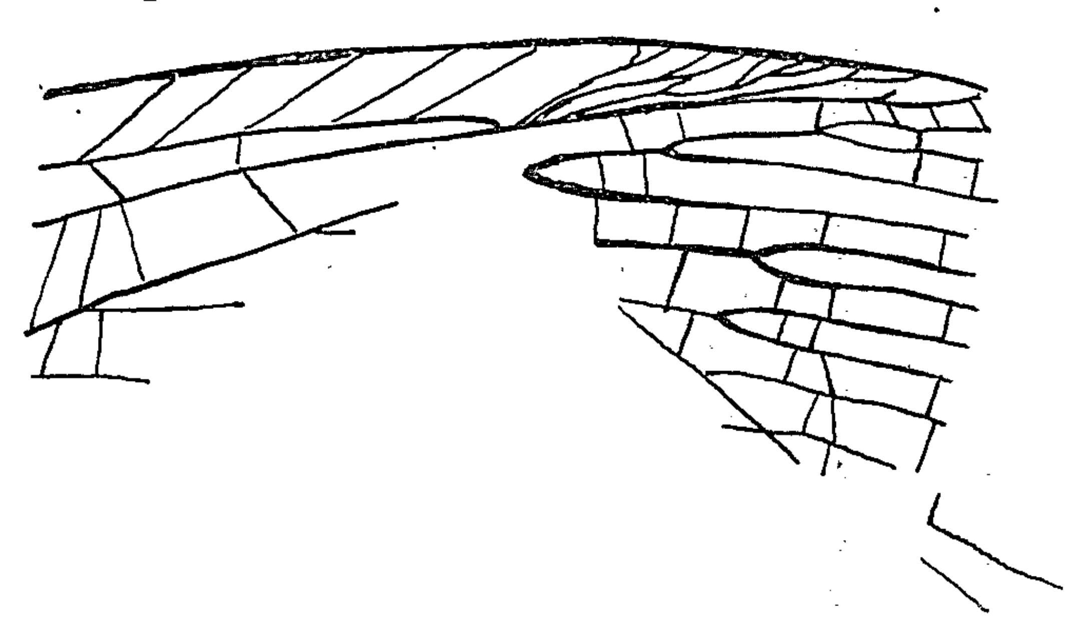


Fig. 2. — Fragment d'aile de Mécoptéroïde (?).

S'il a paru prudent de ne pas encombrer la littérature de noms nouveaux pour des formes aussi incomplètement connues, il est extrêmement intéressant de signaler l'existence, à Madagascar, à la limite du Permien inférieur et du Permien moyen d'une faune variée, qui paraît originale, et qui groupe des espèces de très grande taille.

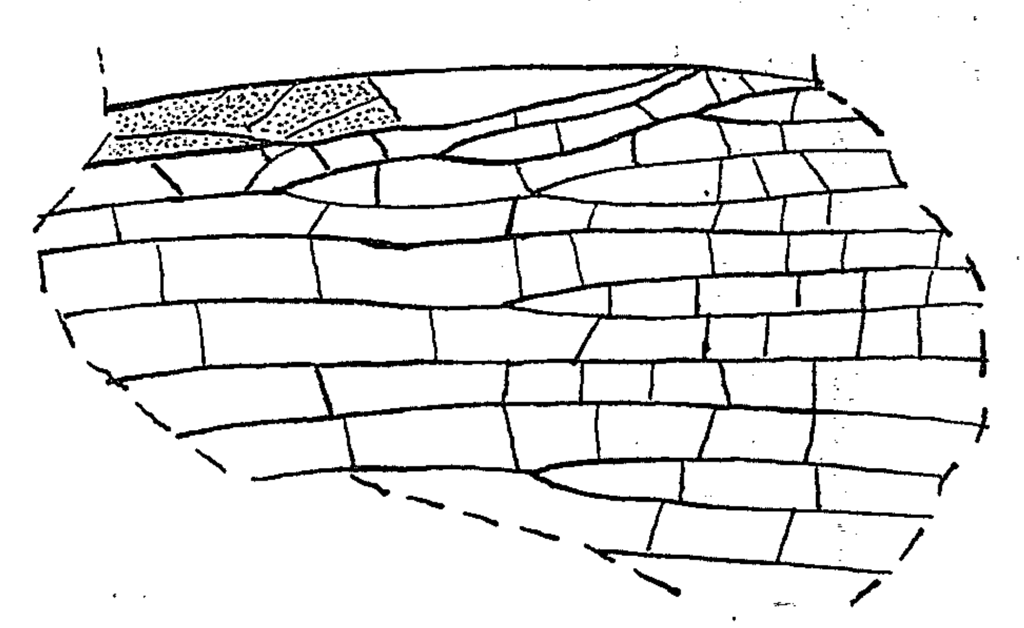


Fig. 3. — Fragment d'aile de Mécoptéroïde (?).

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) R. Paulian, La Zoogéographie de Madagascar et des îles voisines. Faune de Madagascar, 13, 1962, 482 pages, cartes, planches.

(2) R. Jeannel, *in* P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, IX. Insectes. Paléontologie, 1949, p. 1-85, figures.

(3) D. Laurentiaux, *Traité de Paléontologie*. III. Insectes, 1953, p. 397-527, figures (et bibl.).

(*Centre O.R.S.T.O.M.*
et Centre d'Enseignement Supérieur de Brazzaville.)

PALÉONTOLOGIE. — *Contribution au problème de la classification des* Orbitolinidæ (Foraminiferida, Lituolacea). Note (*) de M. **Michel Moullade**, transmise par M. Léon Moret.

L'auteur propose une nouvelle classification des *Orbitolinidæ*, tenant compte à la fois des découvertes récentes et des travaux anciens. Plusieurs créations sont ainsi rendues nécessaires : *Dictyoconinæ* nov. subfam., *Meyendorffina* (*Paracoskinolina*) n. subgen., *Dictyoconus* (*Paleodictyoconus*) n. subgen., *Coskinolinidæ* nov. fam.

Le paléontologiste, tout comme le zoologiste, se heurte au délicat problème de la hiérarchisation des critères taxinomiques. Certes le systématicien sera toujours aux prises avec les difficultés que suscite l'application d'un cadre rigide, et présentant les discontinuités que comporte tout catalogue, au phénomène mouvant et continu que représentent les manifestations de la vie. Mais pour celui qui restreint son domaine d'observation aux témoignages conservés par la fossilisation, les difficultés croissent du fait qu'il n'a pas à sa disposition l'ensemble des éléments de caractérisation qu'offre un organisme complet. Privé des possibilités qu'apportent l'analyse de l'être vivant et le contrôle expérimental, il est tenté de suppléer aux lacunes d'observation en donnant à l'hypothèse et au raisonnement une part prépondérante. La plus grande importance accordée à la subjectivité signifiera à coup sûr multiplication des interprétations, divergentes ou même contradictoires.

Restreignons à l'exemple des *Orbitolinidæ* et formes affines l'étude des répercussions pratiques de ce phénomène. Un simple rappel historique suffit déjà pour constater que la primauté taxinomique fut successivement accordée à la morphologie, à la structure interne ([1]), à la structure de la paroi ([2]) et à la nature de l'appareil embryonnaire ([3]). Malheureusement la prise en considération de chaque nouveau critère, étant donné que l'utilisation des précédents n'avait pas abouti à des résultats satisfaisants sur le plan pratique, s'est accompagnée presque à chaque fois du déclassement, ou même de l'abandon, de ces derniers.

Pour ce qui est de l'acquit incontestable apporté par les contributions les plus récentes, et sans vouloir ranimer la polémique inopportune qu'elles ont indirectement provoquée, il paraît plus constructif d'en intégrer les aspects positifs au schéma, vieilli certes mais non sans valeur, légué par les anciens auteurs. Il me semble en effet qu'une synthèse est possible, compte tenu des réserves qui viennent d'être exprimées, et qu'elle est préférable à une neutralisation pure et simple du passé. Je vais essayer de la présenter ici, tentant d'harmoniser cadre « antique », observations nouvelles de mes confrères et ajoutés personnels, sous la forme d'une classification du groupe considéré.

Ordre Foraminiferida. — Superfamille *Lituolacea*; famille *Orbitolinidæ* Martin, 1890.

Diagnose : Forme du test variant d'un cône aigu à un cône bas et large ou à un bouclier aplati. Enroulement initial trochospiralé, ou subtrochospiralé ([4]) (= pseudoplanispiralé), ou départ rectilinéaire. Test unisérié, formé dans sa partie rectiligne de loges basses et larges en écuelle, avec subdivisions sous-épidermiques marginales et zone centrale structurée par des piliers ou des séparations verticales (« partitions »). Appareil embryonnaire de formes mégasphériques simple (proloculus comprenant proto- et deutéroconque) ou complexe (au proloculus s'ajoutent une ou deux zones annexes). Structure de la paroi du test trilamellaire ([5]) (« endosquelette » de calcite transparente revêtu de part et d'autre de « dépôts secondaires » de calcite granuleuse accompagnée de matière organique); les dépôts secondaires surtout peuvent agglutiner du matériel étranger en plus ou moins grande abondance. Ouverture sous forme de nombreux pores limités à la zone centrale, situés au plancher de la loge ou affectant irrégulièrement les partitions.

1. Appareil embryonnaire complexe : *Orbitolininæ* Cushman, 1913.

1° *Test présentant une zone centrale réticulaire.*

A. *Présence d'une zone radiale :*

a. Appareil embryonnaire comprenant au moins une zone sub-embryonnaire : *Orbitolina* d'Orbigny, 1850 *l. s.* :

— zone sub-embryonnaire seulement : *Orbitolina* (*Præorbitolina*) Schroeder, 1964;

— zones sub- et supra-embryonnaire : *O.* (*Orbitolina*) [= *O.* (*Mesorbitolina*) Schroeder, 1962 et *O.* (*Orbitolina*) *sensu* Schroeder, 1962].

b. Appareil embryonnaire dépourvu de zone sub-embryonnaire. Présence d'une zone péri-embryonnaire : *Palorbitolina* Schroeder, 1963.

B. *Absence de zone radiale : Neoiraqia* ([6]) Danilova, 1963.

2° *Structure de la zone centrale pilaroïde* ([7]). — *Rectodictyoconus* Schroeder, 1964.

II. Appareil embryonnaire simple : *Dictyoconinæ* n. subfam.

Diagnose : Cette nouvelle sous-famille comprend les représentants de la famille des *Orbitolinidæ* à appareil embryonnaire réduit au proloculus, composé d'une protoconque et d'une deutéroconque.

1° *Zone centrale réticulaire.*

a. Absence de lames transverses ([8]) *:*

— zone centrale entièrement réticulaire : *Orbitolinopsis* Silvestri, 1932;

— zone centrale imparfaitement réticulaire : *Simplorbitolina* Ciry et Rat, 1953.

Les étroites affinités présentées par ces deux genres devront être réexaminées à l'occasion de nouvelles études, dans le but de prouver ou d'infirmer

une éventuelle synonymie, qui n'était pas à envisager à une époque où certains critères, aujourd'hui « dépréciés », permettaient de les distinguer et où, de surcroît, le genre *Orbitolinopsis* était encore mal connu.

b. Présence de lames transverses : Iraqia Henson, 1948.

2° *Zone centrale à piliers ou pilaroïde* (7).

a. Absence de lames transverses (8) *: Meyendorffina* Aurouze et Bizon, 1958, *l. s., emend.* :

— départ du test subplanispiralé : *M.* (*Meyendorffina*);

— départ du test rectilinéaire ou très faiblement trochospiralé : *M.* (*Paracoskinolina*) n. subgen.

Subgénérotype : *Coskinolina sunnilandensis* Maync, 1955.

Diagnose : Sous-genre de la famille des *Orbitolinidæ*, sous-famille *Dictyoconinæ* n. subfam., caractérisé par une structure de la zone centrale du test pilaroïde (7) et l'absence de lames transverses parmi les subdivisions sous-épidermiques.

La structure de la paroi du test, trilamellaire chez *Meyendorffina l. s.*, permet déjà de le distinguer du genre *Coskinolina* (*sensu* Douglass, 1960).

Comme espèces appartenant à ce nouveau sous-genre, j'ai reconnu jusqu'à présent, outre le subgénérotype : *M.* (*Paracoskinolina*) *elongatissima* nom. nov. (= *Coskinolina sunnilandensis elongata* Moullade, 1960, homonyme de *C. elongata* Cole), *M.* (*Paracoskinolina*) *alpillensis* (Foury, 1963).

b. Présence de lames transverses : Dictyoconus Blankenhorn, 1900, *l. s.*

— zone centrale à pilliers : *D.* (*Dictyoconus*) (Subgénérotype : *Patellina egyptiensis* Chapman, 1900);

— zone centrale pilaroïde (7) : *D.* (*Paleodictyoconus*) n. subgen.

Subgénérotype : *Dictyoconus cuvillieri* Foury, 1963.

Diagnose : Sous-genre de la famille des *Orbitolinidæ*, sous-famille *Dictyoconinæ* n. subfam., caractérisé par une structure de la zone centrale pilaroïde (7) à pseudoréticulaire (9) et des cloisons radiales qui s'épaississent progressivement lorsqu'elles parviennent dans la zone radiale du test, d'importance d'ailleurs réduite. Enroulement initial du test assez fortement marqué, trochospiralé.

La présence de lames transverses (et accessoirement de lamelles transverses) parmi les subdivisions de la zone sous-épidermique suffisent à distinguer *M.* (*Paracoskinolina*) n. subgen. de *D.* (*Paleodictyoconus*) n. subgen. (8).

Comme appartenant au nouveau sous-genre, outre le subgénérotype, j'adjoins *D.* (*Paleodictyoconus*) *barremianus* (Moullade, 1960) (= *Iraqia hensoni* Billiard et Moullade, synonyme plus récent).

Famille *Coskinolinidæ* nov. fam.

Diagnose : Test en forme de cône aigu, unisérié, à structure de la paroi monolamellaire, grossièrement granuleuse, d'allure fibreuse (perforée ?). Stade initial trochospiralé, ensuite le test devient rectilinéaire, constitué

de loges larges et basses, en écuelle, subdivisées intérieurement et centralement par des piliers ou des partitions irrégulières; Ouverture basale centrale, sous forme d'un crible.

1° *Zone centrale à piliers :*

— zone marginale indivise : *Lituonella* Schlumberger, 1905;

— zone marginale divisée par des cloisons radiales : *Coskinolina* Stache, 1875 (*sensu* Douglass, 1960).

2° *Zone centrale réticulaire : Kilianina* Pfender, 1933.

Genres d'affinités incertaines, non étudiées :

Abrardia Damotte et Neumann, 1960;

Coskinolinoïdes Keijzer, 1942;

Orbiqia Mamgain et Jagannatha, 1933.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) L. M. Davies, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, LVI-II-20, 1930, p. 485-505; *Ibid.*, LIX-III-29, 1939, p. 773-790.

(2) R. C. Douglass, *Micropaleontology*, 6, 1960, p. 249-264; avec A. R. Loeblich et H. Tappan, *Treatise on Invertebrate Paleontology*, C, *Protista* 2, 1964, p. 291-313.

(3) R. Schroeder, *Orbitoliniden des Cenomans Sudwesteuropas Paläont. Z.*, 36, 1962, p. 171-202; *N. Jb. Geol. Paläont.*, 117, 1960, p. 346-359; *Colloque Crét. inf. France*, prétirage, 4 pages, Lyon, 1963; *N. Jb. Geol. Paläont.*, Mh. 7, 1964, p. 429-439; *Ibid.*, Mh, 8, 1964, p. 462-474; Communication préalable sur l'origine des Orbitolines (*C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, 1964, p. 411-413).

(4) R. Bourrouilh et M. Moullade, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, V, 1963, p. 379.

(5) Et non pas bilamellaire seulement comme l'a affirmé R. C. Douglass (1960). J'ai pu réaliser cette observation sur des espèces appartenant à plusieurs genres et provenant de régions très différentes.

(6) M. A. Danilova m'a envoyé des types de *Neoiraqia convexa* pour examen.

(7) C'est-à-dire n'offrant pas la disposition et la forme régulières des piliers qu'on peut observer par exemple à l'Éocène chez *Dictyoconus s. s.* L'illustration et la justification de cette simple définition, introduite dans le cadre de cette Note préliminaire, seront fournies dans un travail ultérieur.

(8) Contrairement à l'opinion de R. C. Douglass et R. Schroeder, je préfère conserver une signification générique aux lames transverses.

Les termes de passage (individus montrant sporadiquement quelques lames transverses) sont, statistiquement, extrêmement rares. Il n'en est pas toujours de même si l'on considère d'autres caractéristiques pourtant jugées essentielles, ou du moins beaucoup plus importantes, par ces mêmes auteurs.

(9) Les piliers, de forme et de disposition irrégulière, tendent, de plus, localement à s'anastomoser.

(*Département des Sciences de la Terre, Université de Lyon,*
86, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

GÉOCHIMIE. — *Sur les cycles de mise en solution du fer et de la silice en milieu tropical.* Note (*) de M. Jean-Pierre Carbonnel, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude du fer et de la silice dans les eaux des rivières cambodgiennes, montre que leurs teneurs varient en sens inverse de l'écoulement et présentent un maximum en étiage.

Le but de cette Note est de préciser les conditions de mise en solution du fer et de la silice dans les eaux de surface, en pays tropical, durant un cycle hydrologique complet. L'étude de cette mise en solution a été effectuée sur 23 rivières affluentes du Grand Lac au Cambodge; d'octobre 1962 à septembre 1963.

Les conditions climatiques du bassin sont les suivantes : la cuvette cambodgienne a un climat tropical à saison sèche bien marquée; la pluviométrie est de l'ordre de 1300 à 1800 mm par an avec des maximums pouvant atteindre 2 500 à 3 000 mm (pour les stations non protégées par le relief). Les moyennes mensuelles des températures sont toujours supérieures à 24° (minimum en décembre; 23°,9 à Siem Reap) et jamais supérieures à 30° (maximum en avril : 29°,4 à Siem Reap). La région est en grande partie couverte de forêt dégradée pouvant passer à une véritable jachère forestière. La forêt dense est réduite aux parties les plus en amont des bassins versants, où les pentes sont les plus fortes; la partie moyenne des bassins est constituée de forêt claire, de savane pauvre ou arbustive; enfin la partie aval qui correspond à la cuvette centrale proprement dite, est couverte de rizières, de formations herbacées ou de savanes très pauvres. A noter cependant que la forêt dense est mieux représentée dans les bassins de l'Ouest, plus montagneux, alors que la savane prédomine à l'Est.

Notre étude porte sur 368 mesures de fer total et 291 mesures de silice en solution. Le fer total est dosé par colorimétrie (Standart Methods, 1960) sur l'eau naturelle non filtrée; la silice est dosée sur l'eau filtrée par colorimétrie du complexe jaune qu'elle forme avec le molybdate d'ammonium. Cette dernière méthode ne fournit que la silice monomère [(1), (2)]; il est, cependant hors de doute que, même si l'eau n'est pas saturée en silice ionique (140.10^{-6}), elle peut contenir de la silice polymère d'origine organique, en particulier (3), qui, dans ce cas se trouve dans sa phase « en suspension » (l'équilibre de dépolymérisation étant fort long à s'établir).

Chaque dosage a été effectué sur l'eau moyenne traversant la section de la rivière au moment de la mesure (4). Le fer est exprimé en Fe^{++} et la silice en SiO_3^{--}. Le tableau I donne les moyennes mensuelles (en mg/l) établies pour l'ensemble des mesures de toutes les rivières.

TABLEAU I.

	O.	N.	D.	J.	F.	M.
Fe : Nombre de mesures........	32	9	7	8	8	9
Moyennes..............	1,04	1,3	1,3	1,25	1,05	1,34
	A.	M.	J.	J.	A.	S.
Fe : Nombre de mesures........	19	10	55	44	79	88
Moyennes..............	2,31	2,98	2,63	2,18	1,94	1,54
Si : Nombre de mesures........	17	10	55	44	79	86
Moyennes..............	35,9	37,3	23,3	19,8	17,4	18,0

Cette variation moyenne annuelle du fer et de la silice est comparable aux variations annuelles établies pour chacune des rivières prises individuellement, elle est donc représentative de l'ensemble des bassins (*fig.* 1 et 2).

POUR LE FER. — Les variations des concentrations en fer total des eaux des rivières cambodgiennes présentent un maximum durant l'étiage

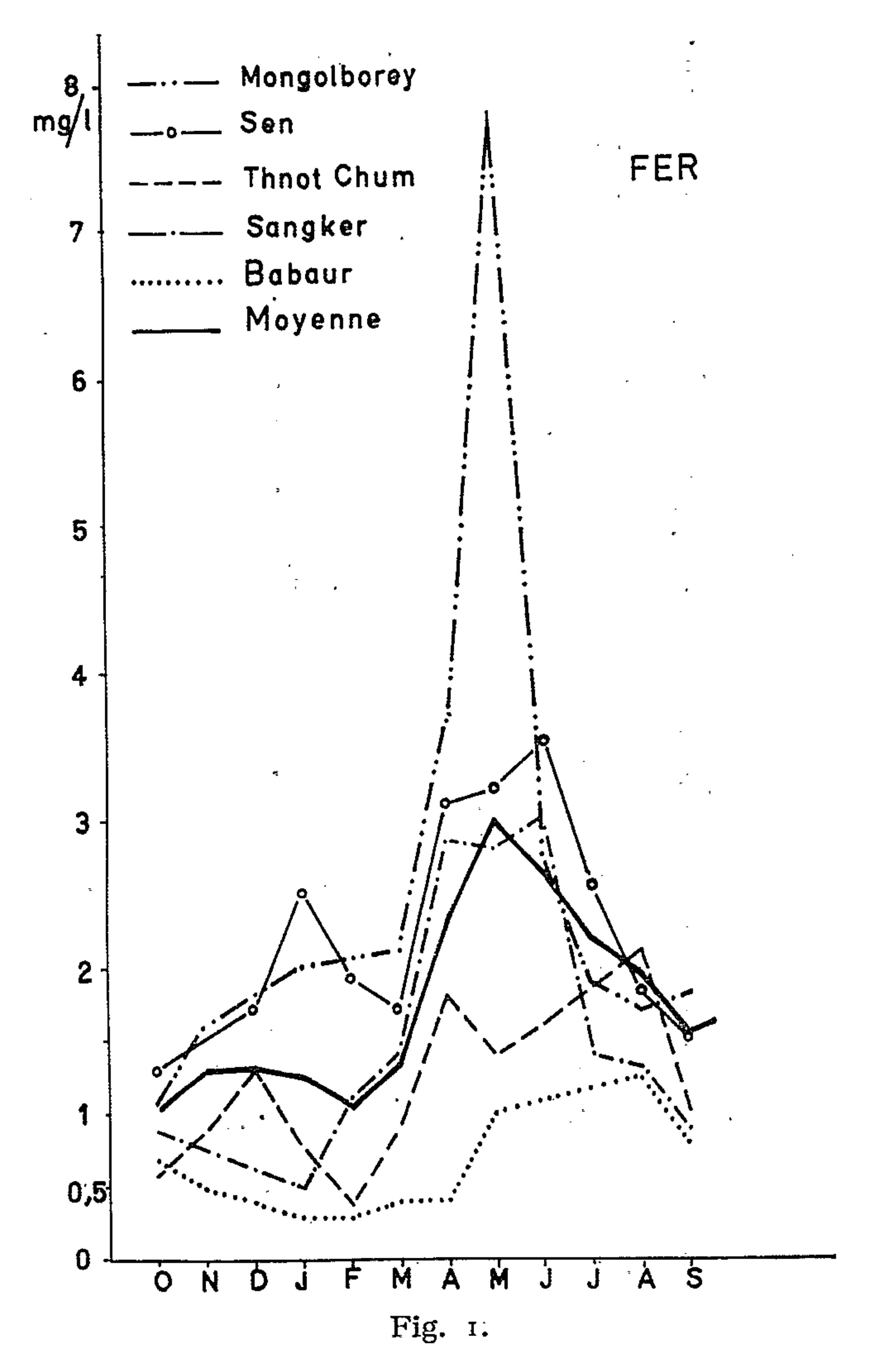


Fig. 1.

des basses eaux et un minimum en fin de crue, c'est-à-dire au maximum de l'écoulement et ceci à l'échelle de l'ensemble des bassins. *Statistiquement la teneur en fer total des rivières varie en sens inverse de l'écoulement.*

A l'échelle du débit liquide instantané et de la teneur en fer instantanée, pour chaque rivière, la relation qui lie ces deux valeurs est discontinue pour l'ensemble de l'année. Chaque période élémentaire de l'année hydrologique (décrue, étiage, crue élémentaire) possède une relation propre, plus ou moins évidente. Cette discontinuité est expliquée comme reflétant

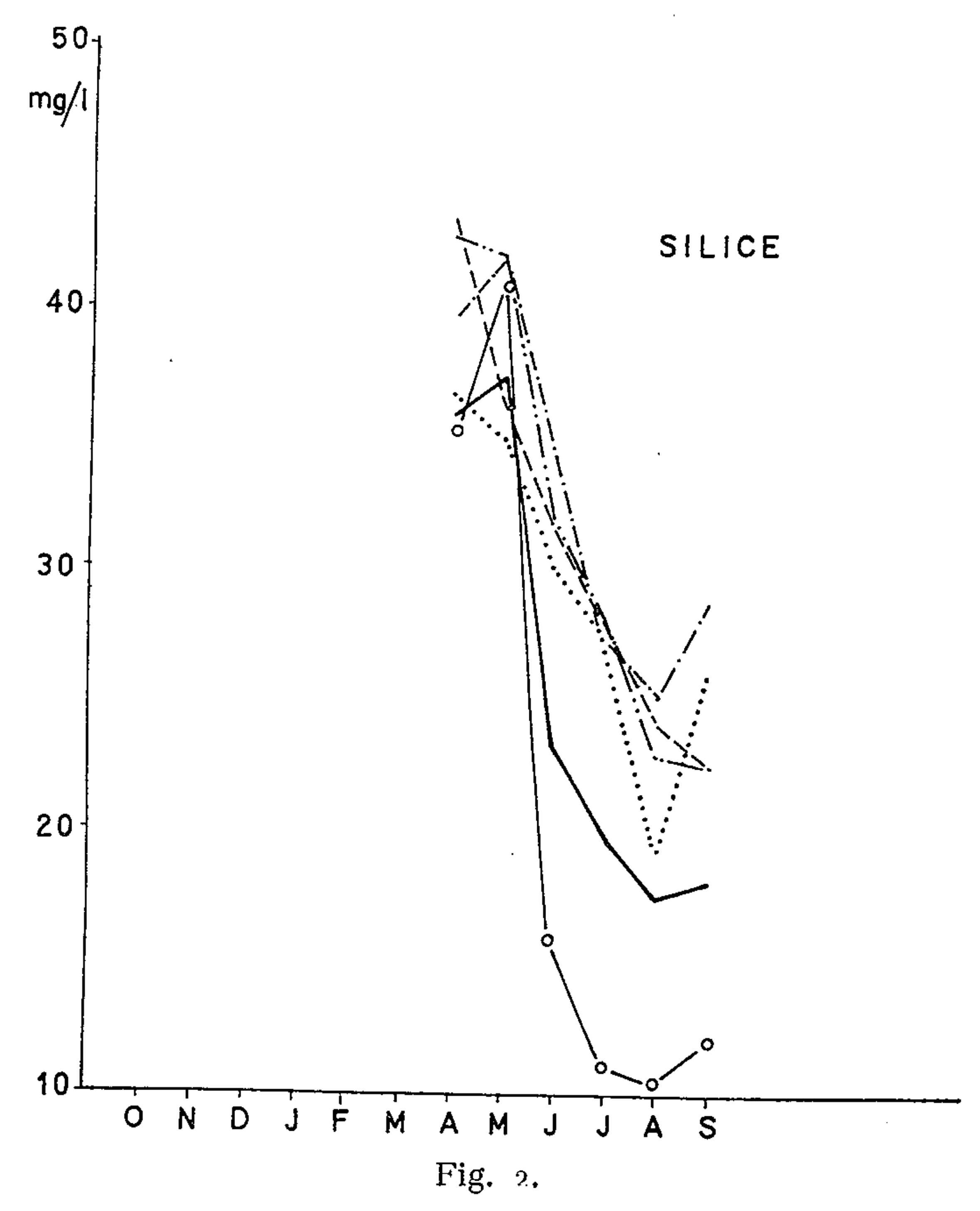


Fig. 2.

les différentes formes sous lesquelles le fer se trouve dans les eaux durant ces différentes périodes : apport de fer dissous en étiage, de fer colloïdal (organoferrique) en fin de crue et en décrue, de fer attaché aux argiles en suspension en cours de crue. Le fer doit cependant être en grande majorité en suspension; en effet, une eau de mare permanente nous a fourni 32 mg/l de fer total dont seulement 0,2 mg/l se retrouvait dans l'eau filtrée (prélèvement du 28 novembre 1963, 1,5 m de profondeur).

3. Les teneurs en fer total varient de 0,4 à 7,6 mg/l pour l'ensemble des mesures.

4. Dans une Note précédente ([5]) nous établissions la dégradation en fer total des bassins versants du Grand Lac, elle est en moyenne de

0,35 t/km²/an et représente environ 1,25 % de l'érosion totale. Cette valeur très élevée du transport du fer expliquerait peut-être *l'absence de latérite résiduelle vraie en Indochine* (6).

POUR LA SILICE. — Bien que nos mesures n'intéressent que la période allant d'avril à septembre 1963, la figure 2 montre des variations homothétiques à celles du fer total.

1° La quantité de silice dissoute dans les eaux des rivières est maximale en période d'étiage; en période de crue, elle varie en sens inverse des débits liquides, c'est-à-dire de l'écoulement. Contrairement à l'opinion de certains auteurs (7), la dissolution de la silice par les eaux de ruissellement n'est donc pas instantanée, ni constante au cours de l'année (8), mais nécessite un long contact entre les solutions et la roche, condition uniquement réalisée en période d'étiage dans cette région où le coefficient de rétention des sols, dû à un couvert forestier peu dense, ne semble pas très important. Nous en donnerons pour exemple les valeurs très élevées que nous avons mesurées dans deux eaux de nappe phréatique de la région très plate et très basse (donc à écoulement très lent) du Khum Néang à 23 km au Sud de Phnom Penh : 190 mg/l de silice à Trapéang Veng et 128 mg/l à Chhouk Thom.

La température ne semble pas jouer un rôle prédominant dans ce cycle de mise en solution (9). On sait d'ailleurs (7) que l'influence de la température sur la mise en solution de la silice ne se fait sentir que pour des valeurs supérieures à 35°, ce qui est rarement réalisé dans la nature (nous avons mesuré des températures de 30-34° dans le Grand Lac en étiage).

2° Le domaine de variations des teneurs en silice est de 1 à 47,6 mg/l pour l'ensemble des mesures et de 1 à 41 mg/l pour une même rivière (Stung Sed, 26 mesures durant la période étudiée).

Ces variations saisonnières du fer et de la silice se reflètent très bien dans les eaux du Grand Lac qui possèdent les mêmes caractères et ceci, non seulement pour le fer et la silice, mais aussi pour l'aluminium et à un moindre degré pour le calcium et le sodium.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) G. OKAMOTO, T. OKURA et K. GOTO, *Geochem. et Cosmochem. Acta*, 12, n° 1, 1957, p. 123-132.
(2) G. MILLOT, H. RADIER, R. MULLER-FEUGA, M. DEFOSSEZ et R. WEY, *Bull. Serv. Carte Als.-Lorr.*, 12, fasc. 2, 1959, p. 3-13.
(3) H. ERHART, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3731.
(4) J.-P. CARBONNEL, *Bull. Assoc. Intern. Hydrol. Sc.*, 3, 1964, p. 35-37.
(5) J.-P. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3315.
(6) E. SAURIN et J.-P. CARBONNEL, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, 6, n° 3, 1964, p. 241-256.
(7) S. N. DAVIS, *Amer. J. Sc.*, 262, n° 7, 1964, p. 870-891.
(8) C. J. ROY, *Amer. J. Sc.*, 243, n° 7, 1945, p. 393-403.
(9) G. ROUGERIE, *Ann. Géogr.*, 377, 1961, p. 45-50.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Paris,*
et *Centres de Recherches géodynamiques, Thonon-les-Bains et Villefranche-sur-Mer.*)

BOTANIQUE. — *Recherches cyto-biologiques sur l'achèvement de la gamétogenèse mâle, la fécondation et le début de l'embryogenèse chez le* Torreya myristica. Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Roger Heim.

Sont précisés dans cette Note la conformation de la cellule spermatogène et des spermatozoïdes, le processus de la fécondation et le cloisonnement du proembryon après la formation de huit noyaux libres ainsi que certaines données chronologiques concernant le déroulement relatif de ces phénomènes.

Nous avons déjà fait connaître les grandes lignes du cycle ontogénique du *Torreya myristica* (syn. *T. californica*) [1] et précisé l'organisation des archégones de cette espèce [2]. Nous allons maintenant décrire certains caractères des cellules ♂ et donner quelques indications sur les modalités de mise en présence des gamètes des deux sexes et le début du développement diploïde.

Le noyau spermatogène vient se plaquer à l'un des pôles de sa cellule devenue oblongue. La portion anucléée de la cellule spermatogène acquiert alors un contour lobé sur nos préparations (*fig.* 1 *a*), évoquant les vallécules que présentent les jeunes spermatozoïdes de *Ginkyo biloba* [*cf.* [3], p. 120], mais sans trace de mastigosome spiralé. La mitose du noyau spermatogène présente certains caractères particuliers : les chromosomes y sont manifestement dédoublés dès la prophase (*fig.* 1 *b*), comme il a été montré [4] que c'était le cas chez le *Sciadopitys;* l'un des noyaux spermiques télophasiques (*fig.* 1 *d*) conserve la position excentrique qu'occupait le noyau spermatogène; à l'interphase, ce noyau spermique reste sphérique, mais de plus petite taille que son frère qui grossit au centre de la cellule ♂. Aucune cytodiérèse ne succède à cette mitose de maturation et le contour de la cellule spermique binucléée redevient régulièrement ovoïde (*fig.* 1 *e*). Dans les tubes polliniques surnuméraires qui dégénèrent, le plus petit noyau spermique augmente de volume (*fig.* 1 *f*).

Au cours de la fécondation (*fig.* 1 *g*), l'un des deux noyaux spermiques vient s'enfoncer dans le noyau de l'oosphère, tandis que l'autre stagne à proximité du noyau ventral. La caryogamie s'achève au cours de l'entrée en prophase des pronucléus ♂ et ♀ : les chromosomes s'associent alors en paires [*cf.* chez *Sciadopitys* [4]], et, à l'issue de la première mitose diploïde, deux noyaux libres sont reconstitués dans la région profonde, riche en cytoplasme, de la cavité archégoniale.

Au moment où ces deux noyaux entrent simultanément en prophase, le noyau surnuméraire fait de même; ses chromosomes se dispersent plus ou moins et il se reconstitue deux à cinq noyaux de tailles irrégulières, alors que les deux noyaux diploïdes sont encore en métaphase. Les quatre noyaux diploïdes formés subissent une dernière mitose libre, rendant

le proembryon cénocytique octonucléé. Ultérieurement, des cloisons, apparues marginalement et progressant centripétalement, individualisent huit cellules (*fig.* 1 *h*). Les archégones qui dégénèrent faute d'avoir été fécondés présentent un noyau d'oosphère qui persiste au niveau du tiers supérieur et où la chromatine se rassemble en un peloton (*fig.* 1 *i*); les membranes squelettiques des cellules du col s'épaississent alors notablement.

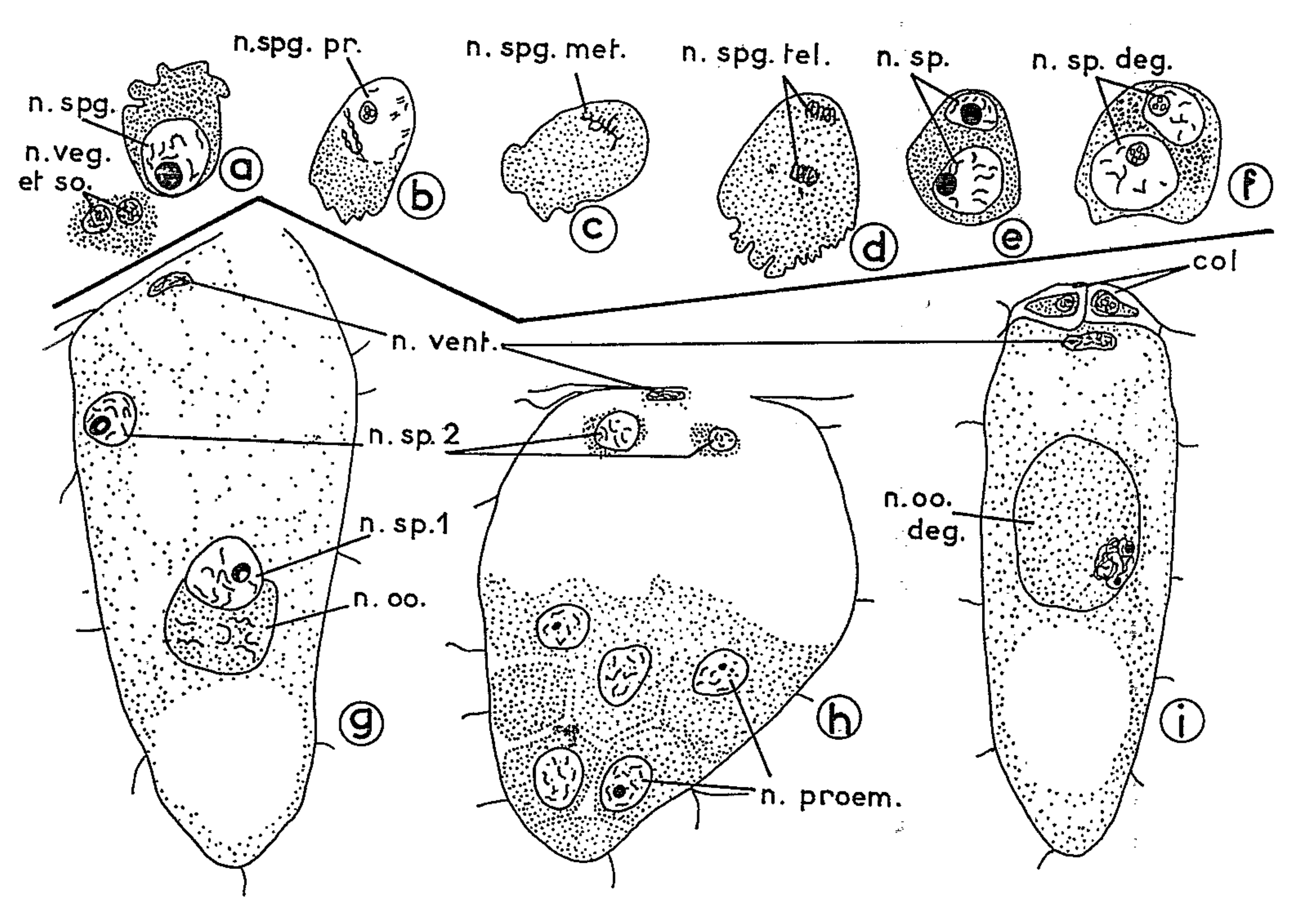


Fig. 1. — Cellules mâles à noyaux spermatogènes quiescent (*a*), prophasique (*b*), métaphasique (*c*), télophasique (*d*), à deux noyaux spermiques sains (*e*) et dégénérés (*f*). Cavités archégoniales où se réalisent la caryogamie (*g*), le cloisonnement des huit premières cellules diploïdes (*h*) et la dégénérescence de l'oosphère (*i*). deg., dégénéré; met., métaphasique; *n.*, noyau; oo., oosphère; pr., prophasique; proemb., proembryonnaire; so., socle; sp., spermique; spg., spermatogène; tel., télophasique; veg., végétatif; vent., ventral. (G × 335.)

Le tableau (*fig.* 2) confronte les stades auxquels se trouvaient les gamétogenèses ♂ et ♀ et l'embryogenèse à l'intérieur de 34, 23 et 26 ovules respectivement fixés les 13 ([5]) et 23 août 1963 et du 5 au 27 août 1964, alors au cours d'un été qui fut particulièrement chaud. La fixation du 23 août 1963 révèle que la fécondation s'est réalisée dans 21 ovules sur 23, avec deux cas (nos 8 et 11) de polyembryonie simple, alors que 10 jours auparavant aucun des 34 ovules fixés n'était fécondé. Cette dernière fixation du 13 août 1963 ([5]), comme celles de 1964 (en particulier les nos 8 à 11), met en évidence la tendance qu'ont les gamétogenèses ♀ à s'achever plus rapidement que les ♂ quand la température s'élève. La figure 3 souligne statistiquement l'avance de la gamétogenèse ♀

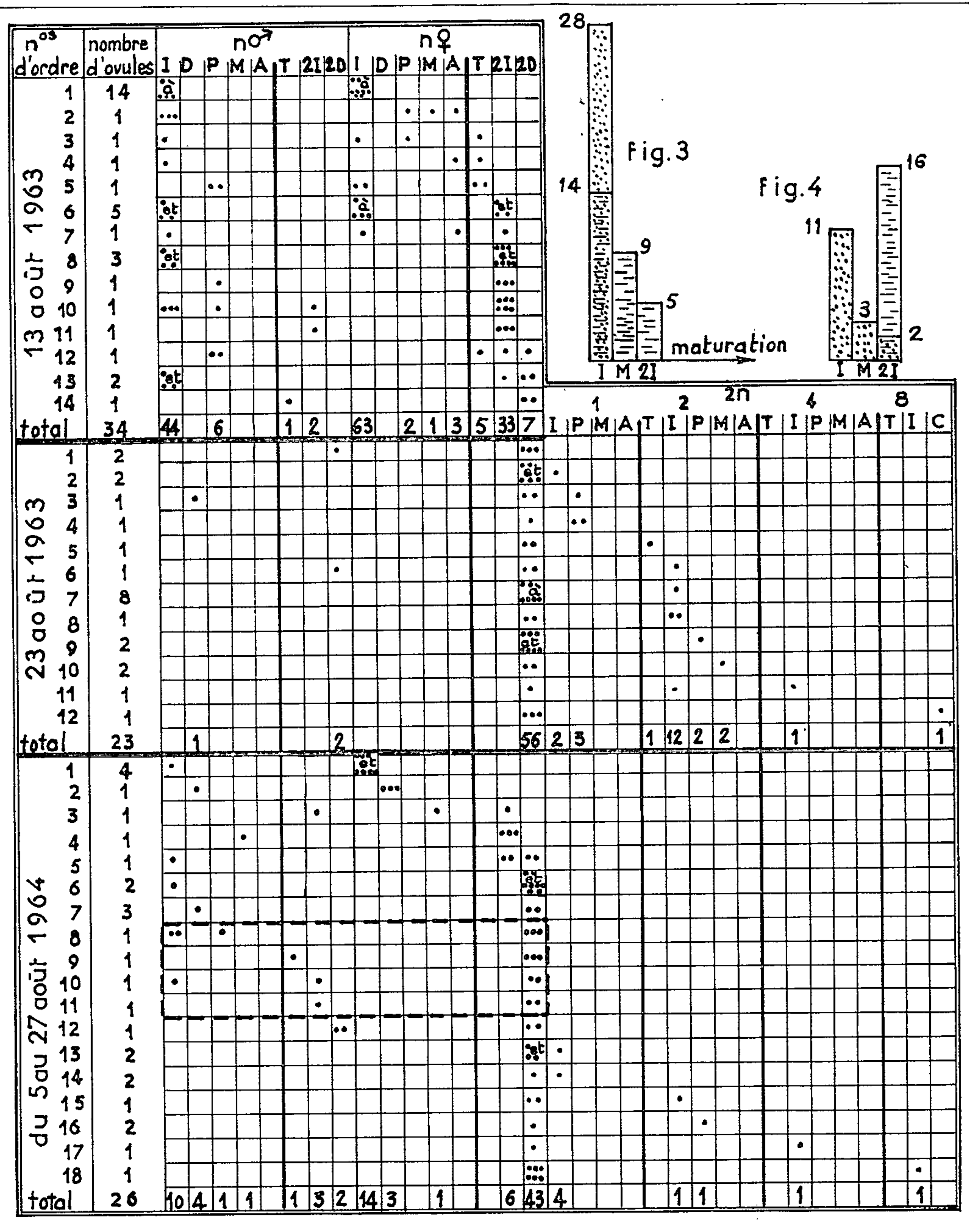


Fig. 2. — Stades (I, interphasiques; D, dégénérés; P, prophasiques; M, métaphasiques; A, anaphasiques; T, télophasiques) auxquels se trouvaient les noyaux spermatogènes ou les spermatozoïdes (2 I, tous deux interphasiques; 2 D, tous deux dégénérés), colonne n♂, et ceux des cellules centrales ou des oosphères et noyaux ventraux (2 I et 2 D), colonne n ♀, et (sauf dans les archégones encore tous vierges des ovules du 13 août 1963) la caryogamie (1) ou les 2, 4 ou 8 noyaux de proembryons cénotytiques ou cellulaires (c), colonne 2 n, dans trois lots d'ovules fixés aux dates spécifiées à gauche.

Fig. 3 et 4. — Confrontation des gamétogenèses ♂ (symbolisée par des pointillés) et ♀ (symbolisée par des tirets), d'après les données de la fixation du 13 août 1963 [5]; Fig. 3 : Parmi les 28 ovules renfermant 1 à 3 tubes polliniques encore tous au stade de cellule spermatogène (I), les archégones contenaient, dans 14 cas, des cellules centrales interphasiques (I), dans 9 et 5 cas, en cours de division (M) et déjà divisées (2 I). Fig. 4 : Parmi les 16 ovules où au moins une oosphère (2 I) était déjà formée, 11 contenaient des tubes polliniques encore au stade de cellule spermatogène à noyau quiescent (I), 3 en mitose (M) et 2 seulement à 2 spermatozoïdes (2 I).

dans des ovules où les tubes polliniques sont tous au stade de cellules spermatogènes (I) et, corrélativement, la figure 4 montre le retard de la gamétogenèse ♂ dans des ovules où au moins un archégone est au stade d'oosphère (2 I).

Rappelons [*cf.* (3), p. 131-135] que, réciproquement, au cours d'un été peu chaud, l'achèvement de l'ovogenèse est au contraire retardé par rapport à la spermatogenèse, chez le *Ginkyo biloba*.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) M. FAVRE-DUCHARTRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3208.

(2) M. FAVRE-DUCHARTRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 661.

(3) M. FAVRE-DUCHARTRE, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 17, 1956, p. 1-218.

(4) M. GIANORDOLI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3327.

(5) Les branchettes ovulifères avaient alors été cueillies le 10 août et laissées, la base dans l'eau, dans une pièce d'habitation où elles ne subissaient pas, entre autres, la fraîcheur des nuits.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims, Moulin de la Housse.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'incorporation de thymidine tritiée dans l'apex végétatif du* Pinus pinea *L.* Note (*) de Mlle **Jeanine Taillandier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude histoautoradiographique du méristème végétatif du *Pinus pinea*, après incorporation de thymidine tritiée, prouve qu'à toutes les phases du plastochrone, les cellules latérales de l'apex diffèrent des cellules axiales par leur aptitude particulière à la synthèse du DNA.

Introduction. — Les travaux histologiques de Camefort (1956) [1] ont montré que l'apex des Gymnospermes est zoné : une région apicale axiale, aux larges cellules vacuolisées, s'oppose à une zone latérale basophile et plus méristématique ou anneau initial. Partanen et Gifford [2] donnent, en 1958, une étude histoautoradiographique de l'apex du *Pinus lambertiana*, après incorporation d'un précurseur marqué au ^{32}P. Pour ces auteurs, la zone apicale axiale incorpore du traceur et, en conséquence, l'interprétation des chercheurs français ne saurait être retenue. Peu après, Lance [3], Nougarède et coll. [4], Nougarède et Bronchart [5], examinent, par les techniques histoautoradiographiques, après incorporation d'adénine ou de thymidine marquées au tritium, les lieux de synthèses des acides ribonucléiques (RNA) et des acides désoxyribonucléiques (DNA) dans plusieurs apex d'Angiospermes que des études histologiques antérieures avaient permis de reconnaître comme zonés. Ces auteurs concluent, par une étude quantitative du nombre des noyaux marqués dans les diverses zones de

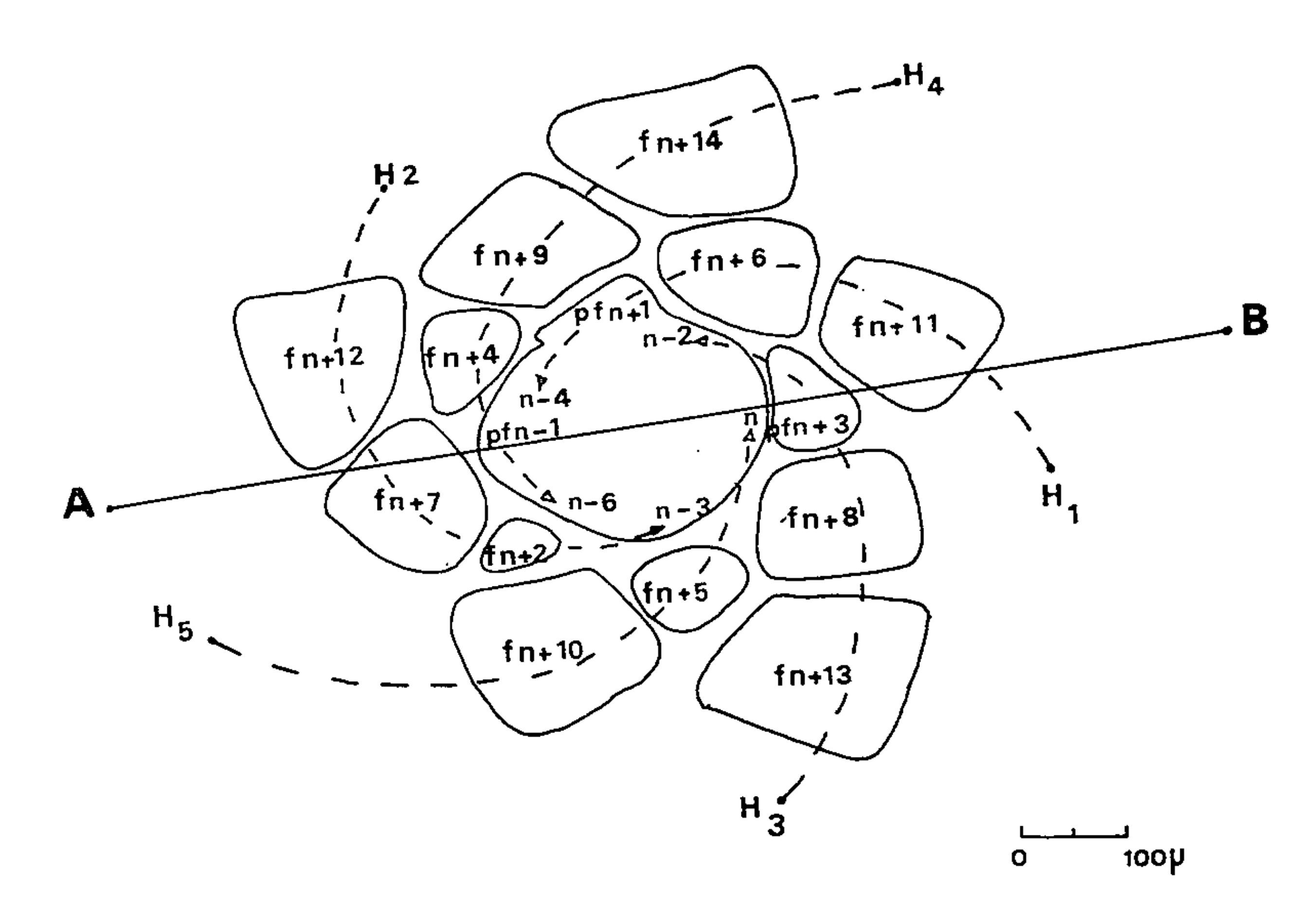


Fig. 1. — Section transversale pratiquée au niveau d'un méristème construisant cinq hélices foliaires : H_1 à H_5. H_1, par exemple, matérialise le parcours du trajet de l'hélice portant les feuilles $fn + 11$, $fn + 6$, $fn + 1$, $fn - 4$. AB indique le tracé du plan passant par les primordiums $pfn - 1$, $pfn + 3$ et permet d'orienter la section longitudinale de la figure 2 et celles des figures suivantes.

l'apex et par le dénombrement des ribosomes par unité de surface hyaloplasmique, après un examen en microscopie électronique, que la zone latérale ou anneau initial est, à toutes les phases du plastochrone, plus active que la zone axiale pour la synthèse du RNA et du DNA.

Il nous a donc paru intéressant de déterminer, dans le méristème végétatif du *Pinus pinea*, les lieux d'incorporation d'un précurseur de la synthèse du DNA, la thymidine tritiée. Le marqueur a été fourni à la plante par application directe sur le méristème durant 6 h.

Résultats. — Chez le *Pinus pinea*, l'examen d'une section transversale pratiquée au niveau du méristème montre que la disposition des feuilles s'interprète, selon les conceptions de Plantefol ([6]) suivant cinq hélices foliaires (*fig.* 1, H_1, H_2 à H_5) dont le sens d'enroulement est senestre. L'histoautoradiographie, présentée par la figure 2, est une section longitudinale axiale passant par le plan AB (voir *fig.* 1). L'apex de 55 μ de hauteur et de 200 μ de largeur est encadré par les primordiums *pfn*—1 et *pfn* + 3. Les noyaux marqués, soulignés par la densité des grains d'argent réduits localisés à leur niveau, sont préférentiellement situés à l'aisselle des jeunes primordiums. Sur le flanc gauche, au-dessus du dernier primordium formé *pfn* — 1, deux noyaux marqués soulignent la restauration latérale de l'apex; sur le flanc droit, des synthèses nouvelles du DNA traduisent la préparation latérale du futur soubassement de rang *n*, au lieu même où le trajet des hélices foliaires nous permettait de prévoir sa construction (*fig.* 1, *n*). La zone axiale, *za* n'est pas marquée. Après la technique de Brachet, un apex parvenu à un stade sensiblement identique du plastochrone accuse une vive basophilie latérale (*fig.* 3, *zl*) qui s'oppose à une faible pyroninophilie axiale (*fig.* 3, *za*). Quand l'ébauche foliaire de rang *n* — 1 (*fig.* 4, *efn* — 1) atteint environ 130 μ de hauteur, l'apex se

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2, 4, 5, 6. — Histoautoradiographies après incorporation de thymidine tritiée durant 6 h. Sections longitudinales axiales. (G × 400.)

Fig. 3 et 7. — Méthode de Brachet. (G × 400.)

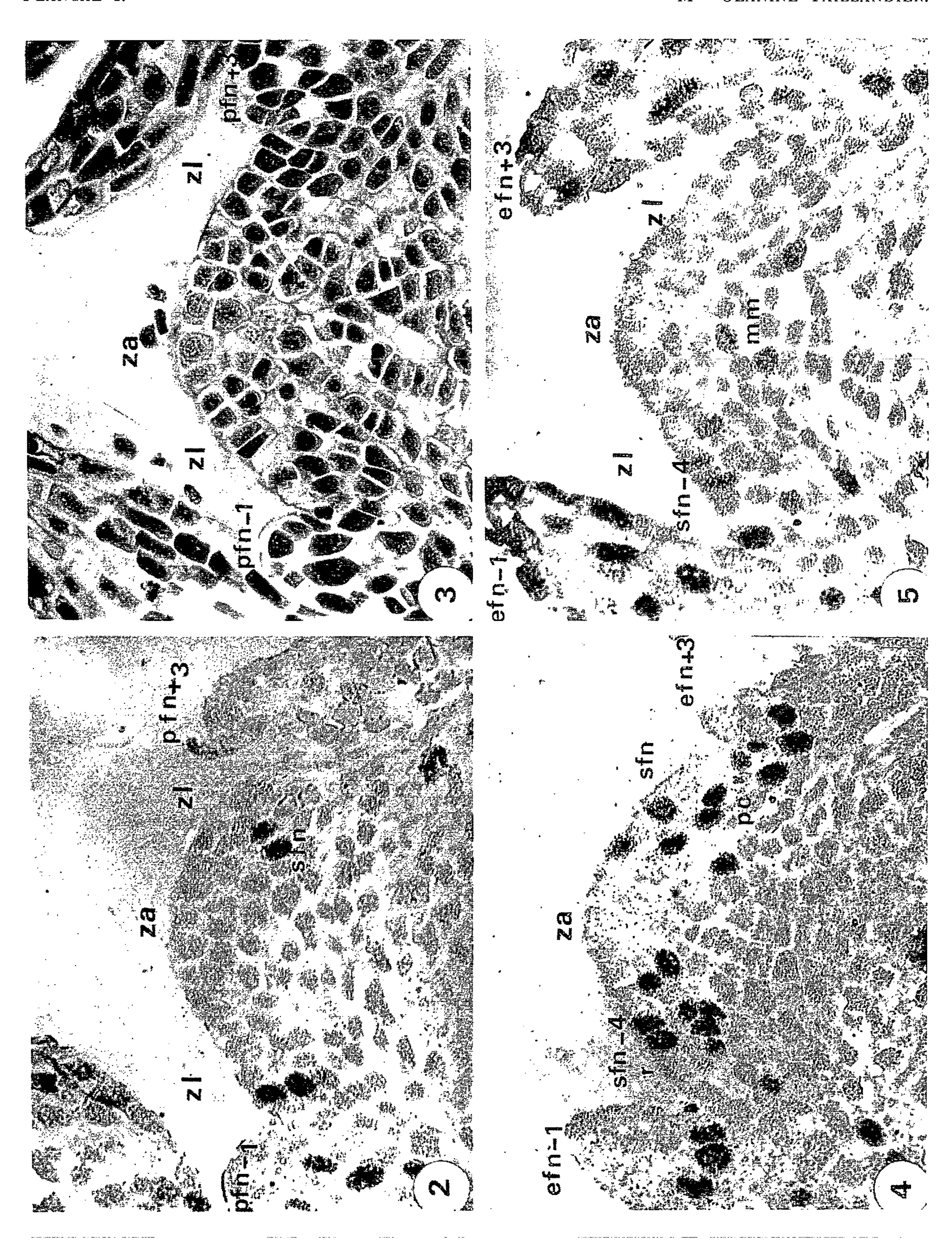
Za, zone apicale axiale; *zl*, zone latérale.

Fig. 2. — A l'aisselle du primordium *pfn* — 1, marquage des noyaux des cellules de rang 1 et 2 accusant la restauration latérale. *A droite*, synthèses nucléaires actives dans les cellules de rang 2 et 3 au lieu même où se prépare le futur soubassement de rang *n*, *sfn*. *pfn* + 3 : primordium de rang *n* + 3.

Fig. 3. — Phase du plastochrone sensiblement identique à la figure 2. Forte pyroninophilie cytoplasmique des cellules latérales, *zl*. Cytoplasme des cellules de la zone axiale, *za*, moins pyroninophile. *pfn* — 1, *pfn* + 3 : primordiums de rang *n* — 1 et *n* + 3.

Fig. 4. — *A gauche*, préparation du soubassement *sfn* — 4 : nombreux noyaux marqués dans les assises de rang 2, 3, 4 qui restaurent le flanc du méristème, en *r*. *A droite*, forte incorporation de thymidine tritiée au niveau du soubassement *sfn* : individualisation du procambium *pc*; pas de marquage dans la zone apicale axiale, *za*. *efn* — 1, *efn* + 3 : ébauches foliaires de rang *n* — 1 et *n* + 3.

Fig. 5. — A l'aisselle de *efn* — 1, importante synthèse nucléaire au lieu où se prépare le soubassement, *sfn* — 4. Recrusdescence de l'activité du méristème médullaire. *mm* : trois noyaux marqués à son niveau. *efn* + 3 ; ébauche foliaire de rang *n* + 3.


2
pfn-1
zl
za
zl
pfn+3
sfn
3
pfn-1
zl
za
zl
pfn+3
4
efn-1
sfn-4
za
sfn
pc
efn+3
5
efn-1
zl
sfn-4
za
mm
zl
efn+3

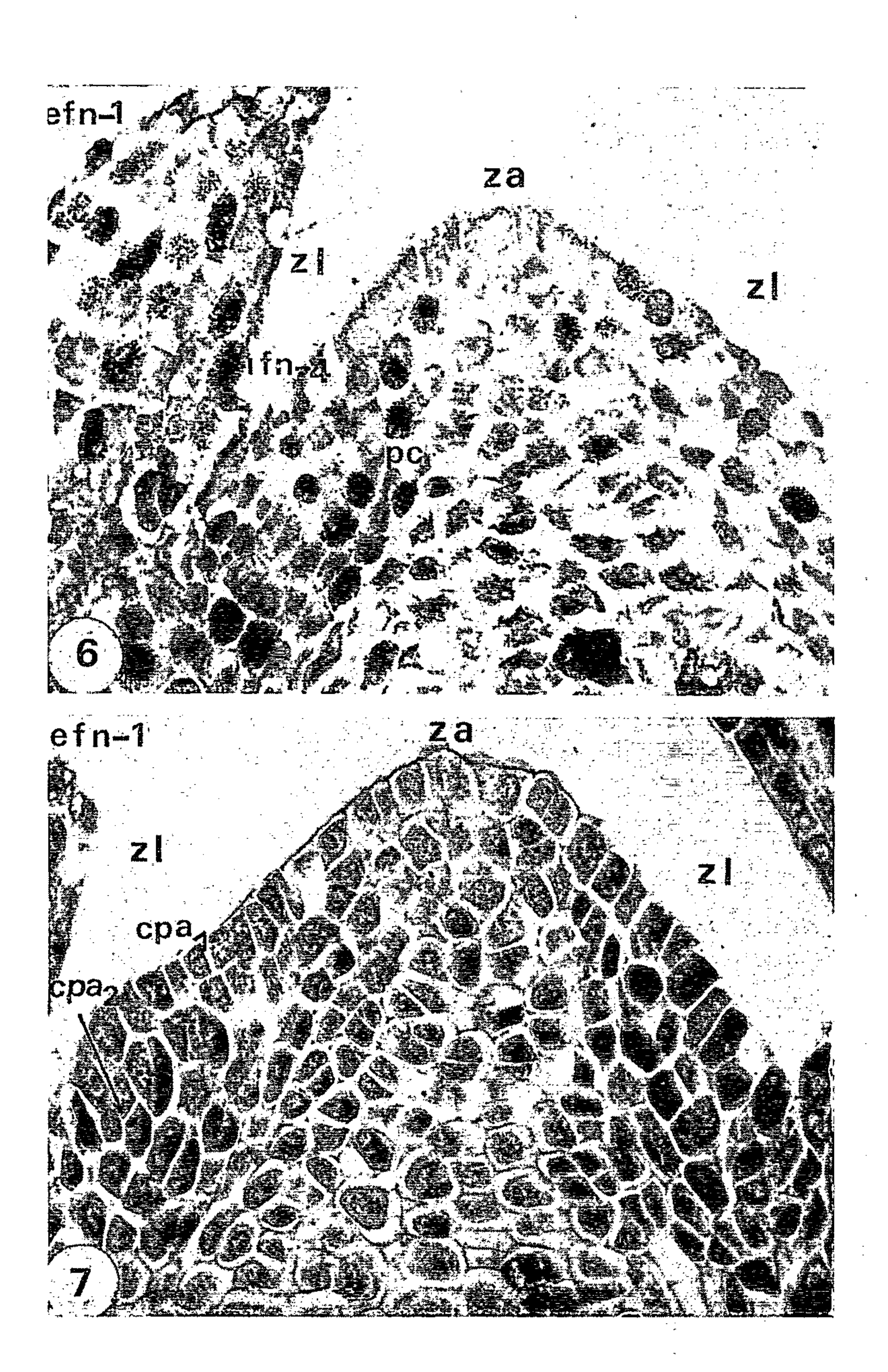

efn-1
za
zl
zl
lfn-1
pc
6
efn-1
za
zl
zl
cpa1
cpa2
7

Fig. 6. — Forte incorporation de thymidine tritiée dans le cordon provasculaire *pc* et sur les flancs de l'apex où s'individualise, à gauche, le jeune initium de rang $n-4$, *ifn* — 4; *efn* — 1 : ébauche foliaire de rang $n-1$.

Fig. 7. — Grande affinité du cytoplasme pour la pyronine dans les cellules latérales. Dans la zone latérale gauche, initiation foliaire par des cloisonnements périclines, cpa_2, dédoublement presque simultané de l'assise superficielle, cpa_1. *efn* — 1 : ébauche foliaire de rang $n-1$.

soulève. Dans la zone latérale droite, les cellules du soubassement *sfn* incorporent fortement le traceur; un intense marquage nucléaire souligne le cordon provasculaire *pc* destiné au futur initium *ifn*. A gauche, les noyaux superficiels et profonds montrent que l'activité régénératrice, précédemment signalée, se poursuit (*fig.* 4, *r*). La zone apicale axiale, *za*, n'a pas incorporé de thymidine tritiée durant les 6 h de l'expérience. A un stade ultérieur, tandis que les ébauches foliaires ont considérablement grandi (*fig.* 5, *efn* — 1, *efn* + 3) le soubassement de rang $n-4$ (*sfn* — 4) montre cinq noyaux marqués. Les noyaux du méristème médullaire (*fig.* 5, *mm*) synthétisent du DNA. Peu après, la hauteur de l'apex s'accroît encore (*fig.* 6). Sur le flanc gauche, des noyaux marqués indiquent le cordon provasculaire *pc* du futur initium de rang $n-4$ (*fig.* 6, *ifn* — 4) dont le matériel cellulaire a été précédemment préparé (voir *fig.* 5, *sfn* — 4). Une recrudescence de la synthèse du RNA est reconnaissable dans le cytoplasme des cellules de la zone latérale (*fig.* 7, *zl*) d'un apex parvenu au même stade que celui de la figure 6. L'initiation foliaire débute dans l'assise de rang 2 par des cloisonnements périclines (*fig.* 7, cpa_2). Les cellules de l'assise superficielle, comprises entre la zone apicale et l'aisselle de l'ébauche foliaire *efn* — 1, se divisent périclinalement (*fig.* 7, cpa_1).

Conclusion. — L'étude histoautoradiographique et cytochimique du sommet végétatif du *Pinus pinea* permet d'affirmer que, chez les Gymnospermes, comme chez les Angiospermes, l'apex est zoné et que la zonation souligne le fonctionnement plastochronique d'un anneau initial, au niveau duquel les synthèses du DNA sont toujours les plus importantes.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) CAMEFORT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 17, 1956, p. 1-185.
(2) PARTANEN et GIFFORD, *Nature*, 182, 1958, p. 1747-1748.
(3) LANCE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 924.
(4) NOUGARÈDE et coll., *Rev. Gén. Bot.*, 71, 1964, p. 205-238.
(5) NOUGARÈDE et BRONCHART, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3140.
(6) PLANTEFOL, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1re série, 7, 1946, p. 158-229 et 8, 1947, p. 1-66.

(*Laboratoire de Botanique* n° 6, *E. N. S.*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du milieu sur la ramification du* Fontinalis antipyretica *L.* Note (*) de M. **Jean Berthier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez *Fontinalis antipyretica* L. l'axe végétatif feuillé différencie très tôt, et sans formes de transition, une série rythmique d'aisselles vides et d'aisselles pourvues de bourgeons. Le rythme d'organogenèse est soumis aux conditions de milieu.

Chez les Angiospermes l'évolution semble avoir abouti à une association étroite entre la feuille et le méristème qui donne naissance au rameau latéral. L'exception apparente des « aisselles vides » est dans certains cas attribuée [(1), (2)] à des phénomènes de carence, un milieu défavorable diminuant la vigueur de la plante et augmentant parallèlement le nombre d'aisselles vides. Chez les Mousses, au contraire, une association comparable au bourgeon et à sa feuille axillante n'a été rencontrée que dans le genre *Mnium* (3). En général, même si le bourgeon reste dans le plan de symétrie d'une feuille appelée pour cette raison axillante, sa position longitudinale ne semble pas fixée à un niveau particulier du segment interfoliaire et il existe, souvent, un nombre variable d'aisselles vides entre chaque bourgeon consécutif. Il nous a donc semblé intéressant de définir anatomiquement la nature exacte des aisselles vides chez les Mousses et de déterminer l'influence des conditions de milieu sur l'organogenèse du gamétophyte feuillé. Nos observations ont porté sur *Fontinalis antipyretica* L., Mousse facile à cultiver au laboratoire et se prêtant par sa taille à des observations morphologiques précises.

1. *Évolution normale des aisselles chez* Fontinalis. — Depuis les travaux de Leitgeb (4), on sait que les segments, engendrés par la division répétée de la cellule apicale, différencient chacun deux régions bien distinctes :

— en position apicale une émergence bilatérale foliaire;

— en position basale une cellule aplatie, orthogonale à la tige principale, et formant une véritable aisselle unicellulaire.

Cette cellule nous semble remarquable a la fois par sa cytologie, avec un noyau ovoïde très important, et par son pouvoir organogénétique : dès sa première segmentation elle évolue en effet, soit dans le sens « aisselle vide », soit dans le sens « bourgeon ». Dans le premier cas, des cloisons banales, analogues à celles de la moelle, subdivisent l'aisselle (*fig.* 1, C). Dans le deuxième cas, trois cloisons isolent une cellule apicale dont chacune des trois faces « actives » fournit aussitôt une série de segments : le bourgeon apparaît alors axillé par la feuille F(n) tout en dépendant embryologiquement de la feuille F($n + 3$) (*fig.* 1, A-B). Ainsi, au sens strict, toute aisselle de Mousse est vide, puisque le bourgeon est en fait abaxial par rapport à la feuille correspondant au même segment, et le terme d'« axillaire », s'il est ici d'un emploi commode, ne recouvre qu'une

convergence morphologique avec les Angiospermes (où le bourgeon est adaxial). On appellera donc, chez les Mousses, feuille axillante de rang (n) la feuille précédant sur la même parastiche le bourgeon $Ax(n)$ né sur le segment de rang $(n + 3)$.

Mais le fait essentiel est de ne jamais trouver, même sur les segments adultes, d'intermédiaire entre une aisselle vide (V) et une aisselle avec bourgeon (Ax). On peut donc ainsi, par un simple examen au binoculaire,

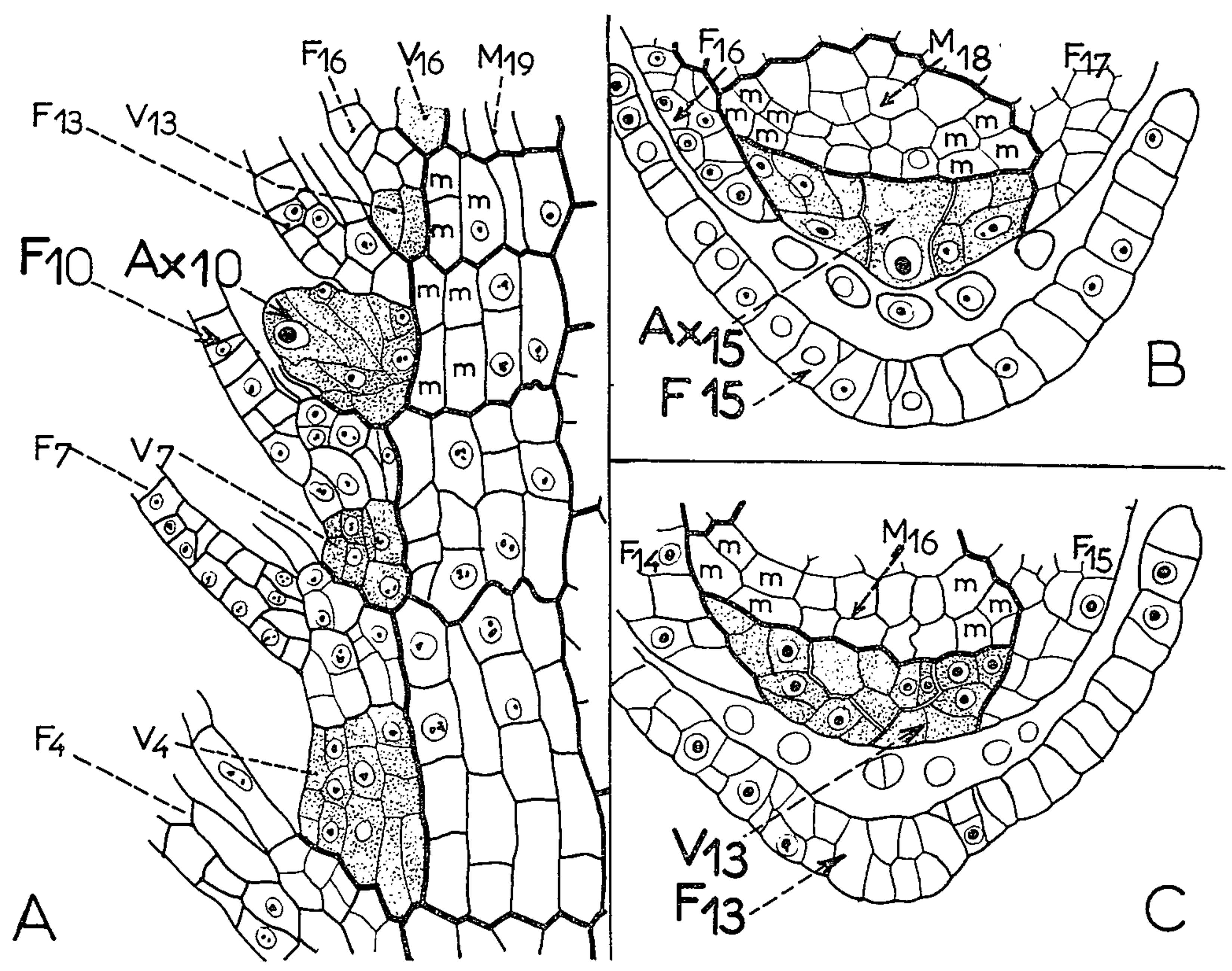


Fig. 1. — Anatomie des aisselles du *Fontinalis antipyretica* L.

Observer le contact des aisselles (figurées en grisé) avec les cellules m de la moelle (M).

(A) Vue sagittale d'une orthostiche avec les feuilles et leurs aisselles numérotées (4, 7, 10, 13, 16) dans leur ordre d'apparition sur l'axe.

(B) Vue transversale d'un axillaire (A × 15) formé par le segment 18 à l'aisselle de la feuille axillante F 15.

(C) Vue transversale d'une aisselle vide (V 13) appartenant à un espace vide *vi* et en contact avec la feuille F 15 précédente.

déterminer la répartition (cladotaxie) des ébauches axillaires. Il est alors frappant de constater (*fig.* 2) la variabilité importante des espaces « vides » le long d'une cladotaxie hélicoïdale dont le « pas » varie avec la portion de tige considérée. Désignons par v l'espace vide séparant deux bourgeons consécutifs (v_1, v_2, v_3, ..., comportant 1, 2, 3, ... aisselles vides consécutives; v_0 indiquant, au contraire, l'existence d'une paire de bourgeons sans aisselle vide intermédiaire). On observera par exemple chez un rameau de *Fontinalis* cultivé au laboratoire (H) la même succession que celle

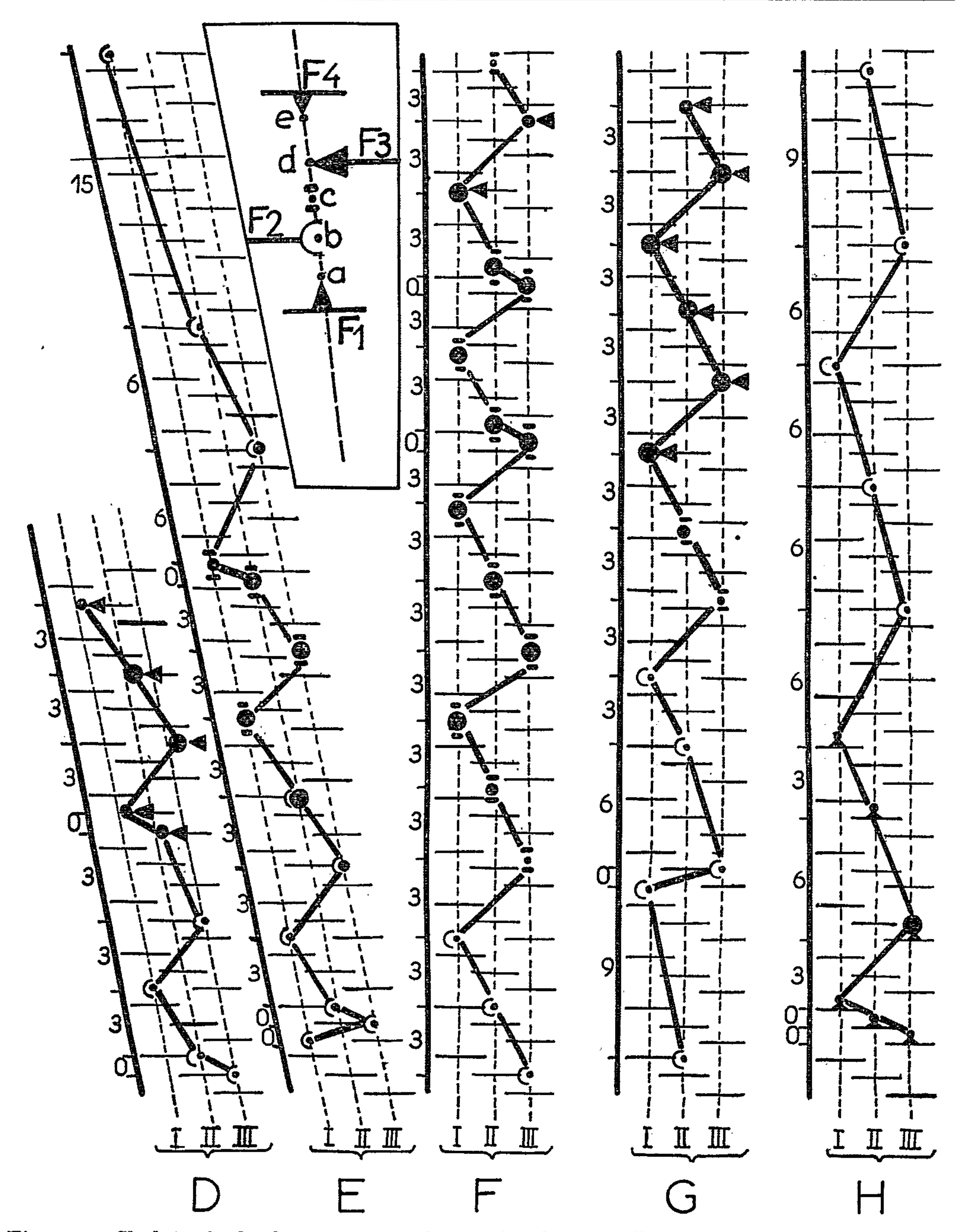


Fig. 2. — Cladotaxie des bourgeons sur le gamétophyte feuillé des Mousses. Les bourgeons inhibés (petits points) ou en croissance (gros points) sont situés sur trois parastiches ou orthostiches (tiretés : I, II, III). En médaillon on a figuré en *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, les positions possibles du bourgeons par rapport à la feuille axillante F 1, aux feuilles latérales F 2 et F 3 et à la feuille segmentaire F 4. A gauche des traits gras verticaux : valeurs de l'espace vide *v*.

(D, E) Rameaux de *Tortula ruraliformis* (D) et *Hylocomium proliferum* (E).

(F, G) Parties moyennes de rameaux de *Fontinalis antipyretica* d'un ruisseau à 8° (F) et d'un ruisseau à température variant de 5 à 20° (G).

(H) Partie proximale d'un rameau de *Fontinalis antipyretica* issu, au laboratoire à 20°, d'un bourgeon provenant du ruisseau à 8°.

présentée normalement par une ramification primaire (E) d'*Hylocomium proliferum* (L.) *Lindb.* : $\nu_0 \rightarrow \nu_3 \rightarrow \nu_6 \rightarrow \nu_9$. Il est vraisemblable que le rythme observé chez *Fontinalis* correspond à un phénomène général chez les Mousses et qu'il existe ainsi des aisselles absolument vides chez un grand nombre d'entre elles.

2. *Influence du milieu sur le nombre des aisselles vides chez* Fontinalis. — En milieu naturel (*fig.* 2, F-G) l'espace vide dominant est ν_3. Cultivée dans l'eau désionisée au laboratoire, la plante présente une augmentation du nombre d'aisselles vides, phénomène que nous avons rapproché des variations naturelles entre écotypes. Si l'on calcule, pour 10 rameaux prélevés au hasard dans chacun des écotypes, le rapport ν_3/ν_6 réalisé au niveau des 200 premiers segments formés par les tiges flottantes, on constate toujours la série suivante :

— ruisseau de montagne (8°) : $\nu_3/\nu_6 = 3{,}5$;

— lac de montagne (lac Pavin : 0 à 20° en surface) : $\nu_3/\nu_6 = 2{,}1$;

— ruisseau de plaine (5 à 20°) : $\nu_3/\nu_6 = 1{,}2$;

— eau désionisée du laboratoire (20°) : $\nu_3/\nu_6 < 0{,}2$;

Il reste bien entendu à déterminer l'importance relative des facteurs du milieu en cause (température, pH, minéralisation, luminosité) afin d'expliquer l'évolution de l'organogenèse axillaire que nous avons ainsi mise en évidence.

Conclusions. — Il existe donc chez les Mousses un rythme cladotaxique de type 3, lié, semble-t-il, au fonctionnement de la cellule apicale à trois faces « actives ». Nous avons montré que les aisselles n'offrent pas, comme celles décrites par nous chez les Caryophyllacées, de transitions entre la présence ou l'absence totale d'ébauche axillaire. Par contre, comme chez certaines Angiospermes, le milieu est capable d'intervenir sur les proportions relatives des aisselles à axillaires et des aisselles totalement vides.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) M. Champagnat et J. Berthier, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 104, 1957, p. 451.

(2) F. G. Gregory et J. A. Veale, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 9, 1957, p. 1.

(3) K. Schoenau, *Hedwigia*, 51, 1912, p. 1.

(4) H. Leitgeb, *Sitz. Akad. Wissenschaften*, 57, 1868, p. 1.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, 4 et 6, rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le site actif de la peroxydase impliqué dans l'oxydation de l'acide β-indolylacétique.* Note (*) de MM. **Marcel Bastin**, **Thomas Gaspar** et Mlle **Colette Leyh**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le spectre d'absorption d'une peroxydase purifiée a été étudié en présence d'acide β-indolylacétique. L'étude des modifications enregistrées permet d'envisager l'intervention de certaines formes d'oxydation de la peroxydase et de radicaux libres de l'acide β-indolylacétique dans la réaction auxines-oxydasique.

Au moyen de l'analyse spectrophotométrique, on a défini plusieurs formes de la peroxydase qui correspondent à des degrés d'oxydation différents. Le complexe vert P_I [1] est un précurseur de deux complexes rouges P_{II} et P_{III} [2] : le complexe P_I qui montre des bandes d'absorption à 655 et 570 mμ, est formé avec des traces de peroxyde. Le complexe P_I est formé avec une mole de H_2O_2 par atome de fer du noyau hème de la peroxydase et est rapidement converti en hydroperoxydase en l'absence d'accepteur. Son spectre présente des bandes d'absorption à 555 et 527 mμ. L'addition de 15 à 25 molécules de H_2O_2 par atome de fer donne naissance au complexe P_{III} qui présente des bandes d'absorption à 583 et 546 mμ.

Étant donné que l'activité auxines-oxydasique est souvent liée à l'intervention d'une peroxydase [3], les modifications du spectre d'absorption de la peroxydase du Raifort (HRP, origine SIGMA) en présence d'acide β-indolylacétique (AIA) ont été étudiées comparativement aux modifications décrites plus haut.

Les résultats rapportés dans la figure 1 montrent qu'au pH 5,1 (*a*), l'AIA (1.10^{-4}M) diminue l'absorption à 410 mμ (région de Soret) et provoque un déplacement des pics d'absorption dans la région du proche infrarouge. Au pH 7,4 (*b*), on observe un déplacement du pic dans la région de Soret et l'apparition de deux pics nouveaux vers le proche infrarouge.

Si au pH 7,4, le composé formé peut être identifié à P_{II}, au pH 5,1 par contre, le composé ne peut être assimilé avec certitude à un complexe d'oxydation connu. La diminution de l'absorption à 410 mμ et l'apparition d'un pic à 660 mμ caractérisent P_I. Le pic observé à 540 mμ ne correspond pas exactement à celui que donne le complexe vert et n'est pas observé d'une manière régulière par répétition de l'expérience. Le composé formé au pH 5,1 correspondrait soit à un mélange de la HRP et du composé P_I, soit à un complexe entre le fer de l'hème et l'AIA lui-même, comme il a été suggéré précédemment [4].

La modification du spectre de la HRP ($2,7.10^{-5}$M) sous l'action de l'AIA (1.10^{-4}M), en fonction du pH, est exprimée dans la figure 2 par la valeur de la densité optique, à 660 mμ, du composé, en pour-cent par rapport à celle de la peroxydase libre à 640 mμ. La modification du spectre dans la région du proche infrarouge est maximale au pH 5,1. Ce pH corres-

pond au pH optimal de la réaction auxines-oxydasique (HRP 1.10^{-8} M; 2.4-dichlorophénol 1.10^{-4} M; AIA 2.10^{-4} M).

On peut envisager, pour rendre compte de ces résultats, la formation d'une combinaison enzyme-substrat conditionnant la réaction auxines-oxydasique. L'AIA se combinerait à la peroxydase libre ou au complexe P_I premièrement formé.

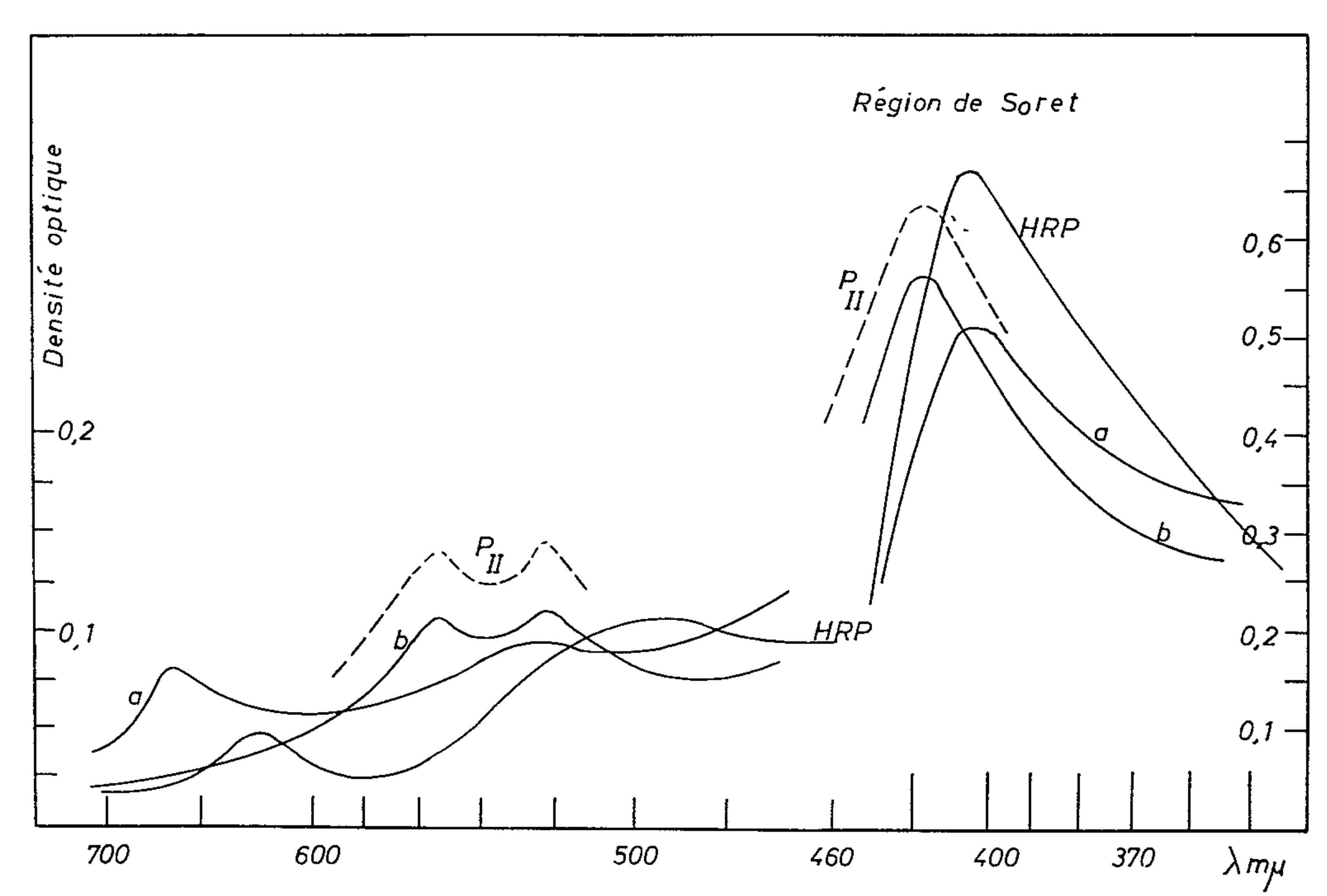


Fig. 1. — Spectres d'absorption de la peroxydase de Raifort (HRP) en présence d'acide β-indolylacétique (AIA).

HRP, seule (hydroperoxydase);
P_{II}, HRP ($2,7.10^{-5}$ M) + H_2O_2 (3.10^{-5} M);
a, HRP ($2,7.10^{-5}$ M) + AIA (1.10^{-4} M) au pH 5,1;
b, HRP ($2,7.10^{-5}$ M) + AIA (1.10^{-4} M) au pH 7,4.

Pour expliquer l'apparition des complexes P_I et P_{II}, il faut admettre qu'un peroxyde est formé durant la réaction. Ces observations et cette hypothèse permettent de plus de rendre compte de l'action particulière exercée par l'eau oxygénée sur l'activité du système auxines-oxydasique ([5]).

Tenant compte de l'analogie entre l'oxydation de l'AIA et celle de l'acide dihydroxyfumarique ([6]), la genèse du peroxyde serait accompagnée de la formation de radicaux libres.

Nos résultats suggèrent le schéma suivant :

(indole–CH_2–COOH, N–H) + O=O $\xrightarrow{HRP}$ (indole–CH_2–COOH, N•) + •OOH

$$\bullet OOH + HRP \rightarrow P_I \rightarrow P_{II}$$

L'hydrogène fixé à l'azote du cycle indolique irait réagir avec l'oxygène diatomique, assurant la formation de radicaux libres.

Le radical perhydroxylique pourrait réagir avec la peroxydase ferrique pour produire directement certains complexes d'oxydation; ceux-ci conditionneraient la réaction auxines-oxydasique.

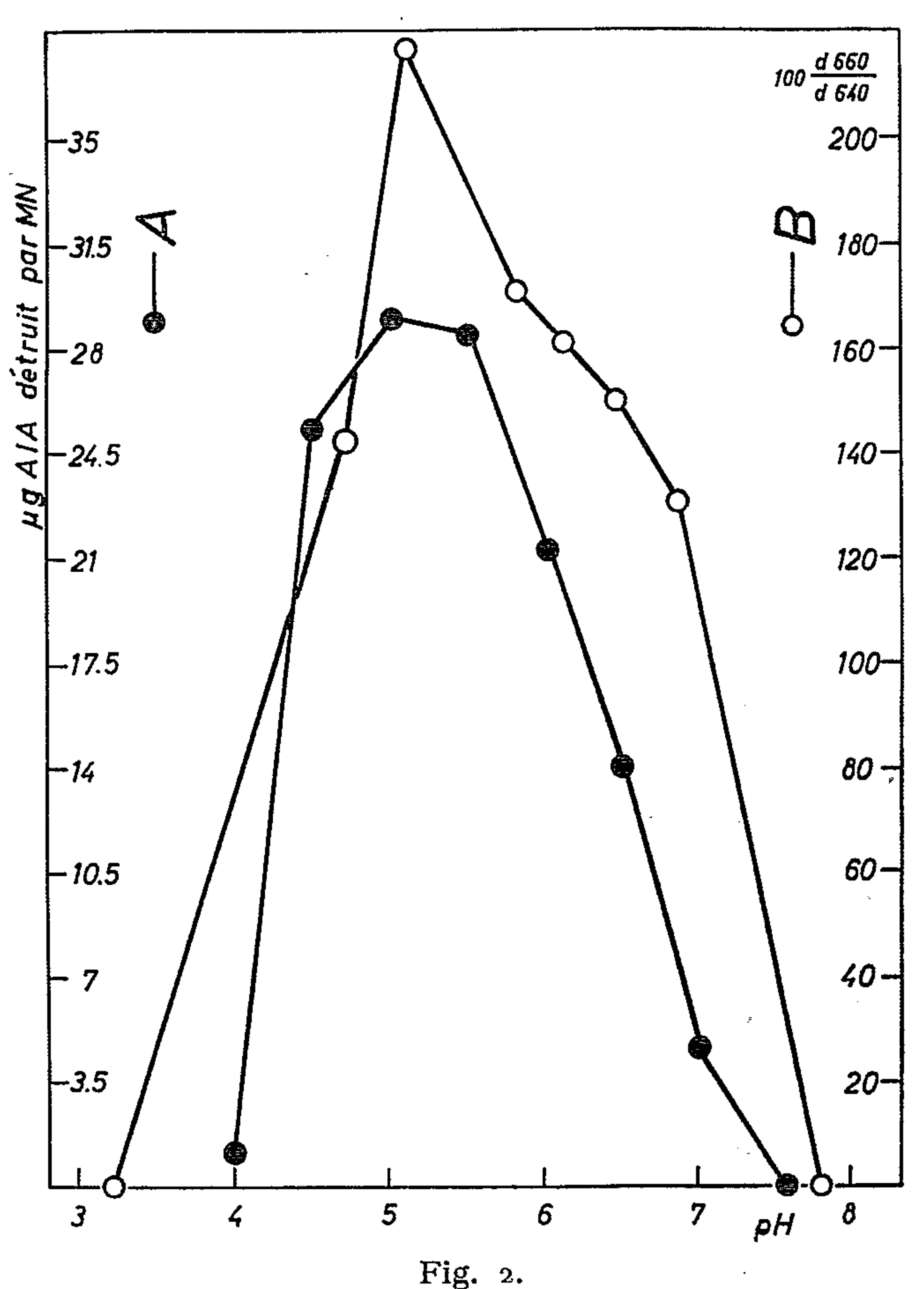


Fig. 2.

A. Activité auxines-oxydasiques (en microgrammes d'AIA détruit par minute) de la peroxydase de Raifort (HRP) en fonction du pH (HRP : 1.10^{-8} M; 2.4-dichlorophénol : 1.10^{-4} M; AIA : 2.10^{-4} M).

B. Modification du spectre de la peroxydase de Raifort (HRP $2,7.10^{-5}$ M) en présence d'AIA (1.10^{-4} M) à différents pH, exprimée par la valeur de la densité optique à 660 mμ en pour-cent par rapport à la densité optique de l'hydroperoxydase à 640 mμ.

Ce travail a été effectué grâce aux subsides de Stagiaire de Recherches et d'Aspirant accordés par le F. N. R. S. à M. B. et Th. G.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) H. Theorell, *Enzymologia*, 10, 1941, p. 250.
(2) D. Keilin et T. Mann, *Proc. Roy. Soc.*, B, 122, 1937, p. 119.
(3) M. Bastin, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 9-10, 1964, p. 588.
(4) M. Bastin, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 11, 1964, p. 678.
(5) P. E. Pilet, *Physiol. Plantarum*, 14, 1961, p. 787.
(6) I. Yamazaki et H. Zouzu, *Kaso Kagaku Shinpojimu, Arch. Biochem. Biophys.*, 86, 1960, p. 294.

(*Laboratoires de Physiologie végétale et du Phytotron,*
3, *rue Fusch, Université de Liège*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la kinétine sur le transport de l'acide β-indolylacétique marqué par du radiocarbone.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La kinétine ralentit l'absorption, par des segments de tige du *Lens*, de l'ABIA-^{14}C contenu dans des blocs d'agar; elle en réduit très nettement la vitesse de transport au travers de ces segments.

Le transport polaire de l'acide β-indolylacétique (ABIA) a été initialement mis en évidence par Went [1] et Van Der Weij [2]. Plus récemment, divers travaux ont porté sur l'emploi de techniques biologiques à la sensibilité souvent limitée [3]. L'utilisation d'ABIA marqué par du radiocarbone (ABIA-^{14}C) allait rendre plus aisé ce genre d'analyse [4].

Il a été possible, sur des segments de tige du *Lens culinaris*, d'observer un mouvement préférentiel de l'ABIA-^{14}C [5] qui peut être perturbé par l'acide gibbérellique, l'acide α-naphtylphtalamique et l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque [6].

Il nous a paru intéressant d'étudier le rôle que la kinétine (6-furfurylaminopurine) pouvait jouer dans le mouvement de l'ABIA-^{14}C.

Mothes et coll. [7] avaient déjà montré, par des traitements de feuilles, que l'action de la kinétine (inhibition de la sénescence, accumulation des divers métabolites) restait très strictement locale. Se référant à diverses expériences préliminaires, Thimann [8] devait conclure que la kinétine est relativement immobile dans les tissus végétaux. Wickson et Thimann [9] constataient, par ailleurs, que ce composé inhibe l'absorption d'ABIA-^{14}C par des segments de tiges du *Pisum*.

Le transport du ^{14}C — en d'autres termes, et pour des expériences de faible durée, de l'ABIA-^{14}C [10] — peut être étudié en employant de l'ABIA marqué par du ^{14}C dans sa fonction carboxylique (activité spécifique : 8 mc/mM). Comme matériel biologique, nous nous servirons de segments de tige de *Lens* de 6 mm. La technique utilisée est celle de Mc Cready [11] mais adoptée avec de sensibles modifications [12].

Des blocs d'agar (1,5 %) de 16,6 mm^3 sont déposés sur les segments. Les blocs donneurs (sur la section apicale) contiennent de l'ABIA-^{14}C (50 μM) dont le mouvement est nettement plus prononcé dans le sens apical-basal que dans l'autre direction [[5], [6]]. La radioactivité de ces blocs et des blocs receveurs, placés à l'autre extrémité du segment, est analysée après un temps déterminé; elle est exprimée en coups par minute et par milligramme de poids sec (C. P. M./mg PS).

Trois séries d'expériences ont été réalisées (*fig.* 1); la première permet de suivre le mouvement du ^{14}C dans des segments directement prélevés sur la tige. La seconde et la troisième portent sur des segments préala-

blement déposés (45 pour 25 ml) dans une solution de Ringer avec ou sans kinétine (prétraitement de 2 h).

En déterminant, après une diffusion de 6 h, la radioactivité des blocs donneurs (D_6) et des blocs receveurs (R_6), il est aisé de calculer celle qui a passé dans les segments (ΔD) et celle qui y est demeurée (Δr).

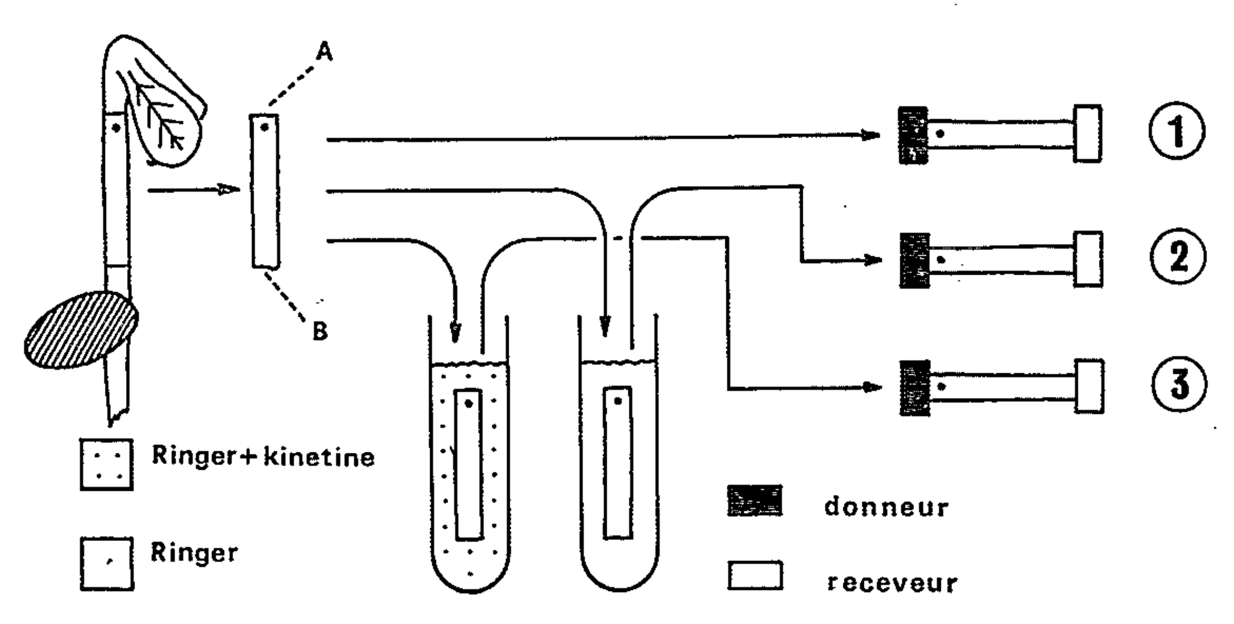


Fig. 1. — Principe des expériences relatives à l'étude du transport du ^{14}C, provenant de l'ABIA-^{14}C, dans des segments de tige du *Lens*.

1. Sans prétraitement. 2. Prétraitement (2 h) dans une solution de Ringer. 3. Prétraitement (2 h) dans une solution de Ringer et de kinétine.

L'action de la kinétine, à diverses concentrations, peut être aisément mise en évidence. Le tableau I montre clairement que cette substance inhibe l'absorption de l'ABIA-^{14}C et son passage du bloc donneur dans le segment. Cette inhibition est d'autant plus nette que la concentration

TABLEAU I.

Effet d'un prétraitement par la kinétine sur le transport du ^{14}C provenant de l'ABIA-^{14}C.

Radioactivité (en C. P. M./mg PS). Durée de la diffusion : 6 h.
Bloc donneur : ABIA-^{14}C : Activité spécifique, 8 mc/mM; 50 μM; radioactivité (D_0), 11 080 $\pm$ 16.
Prétraitement : 40 segments pour 25 ml. Moyenne de 40 mesures.

	Expériences (voir *fig.* 1).				
			3.		
	1.	2.	10 µg/ml.	50 µg/ml.	100 µg/ml.
Donneurs :					
D_6	6 042	6 268	6 951	7 604	9 180
$\Delta D = D_0 - D_6$	5 038	4 812	4 129	3 476	1 900
Receveurs :					
R_6	410	380	330	246	99
$(R_6/\Delta D)$.100 (%)	8,1	7,8	7,9	7,0	5,2
Segments :					
$\Delta r = \Delta D - R_6$	4 628	4 432	3 799	3 230	1 801

de la kinétine est plus forte; elle se marque également dans la diffusion de l'ABIA-^{14}C dans les blocs receveurs. Il convient de noter encore qu'un prétraitement par une solution de Ringer a également un effet inhibiteur.

Le même type d'expérience devait permettre de déterminer la vitesse de transport de l'ABIA-^{14}C. En analysant, pour des temps de diffusion (x) plus courts, les variations de la radioactivité (y) dans des blocs receveurs, on constate que les courbes obtenues sont des droites dont il est aisé d'établir les équations de régression. La valeur de T obtenue ($y = 0$; $x = T = -h/m$) permet de calculer la vitesse V à partir de la longueur L du segment selon

TABLEAU II.

Calcul de la vitesse du transport du ^{14}C *provenant de l'ABIA*-^{14}C.

Bloc donneur : 50 µg d'ABIA-^{14} C.
Prétraitement : 100 µg/ml de kinétine (dans solution de Ringer) (*voir* tableau I et figure 2).

Expériences. (*voir* figure 1).	Longueur moyenne des segments (L en mm).	Équation de régression $y = mx + h$.	T(h) (*).	V(mm/h) (**).
1	6,42	$80{,}7.x-80{,}1$	0,99	6,48
2	6,50	$63{,}7.x-79{,}0$	1,24	5,24
3	6,38	$21{,}4.x-45{,}6$	2,13	2,99

(*) T : temps nécessaire au transport du ^{14}C au-travers des segments de tige du *Lens* de longueur L
(**) V : vitesse de transport, V = L/T.

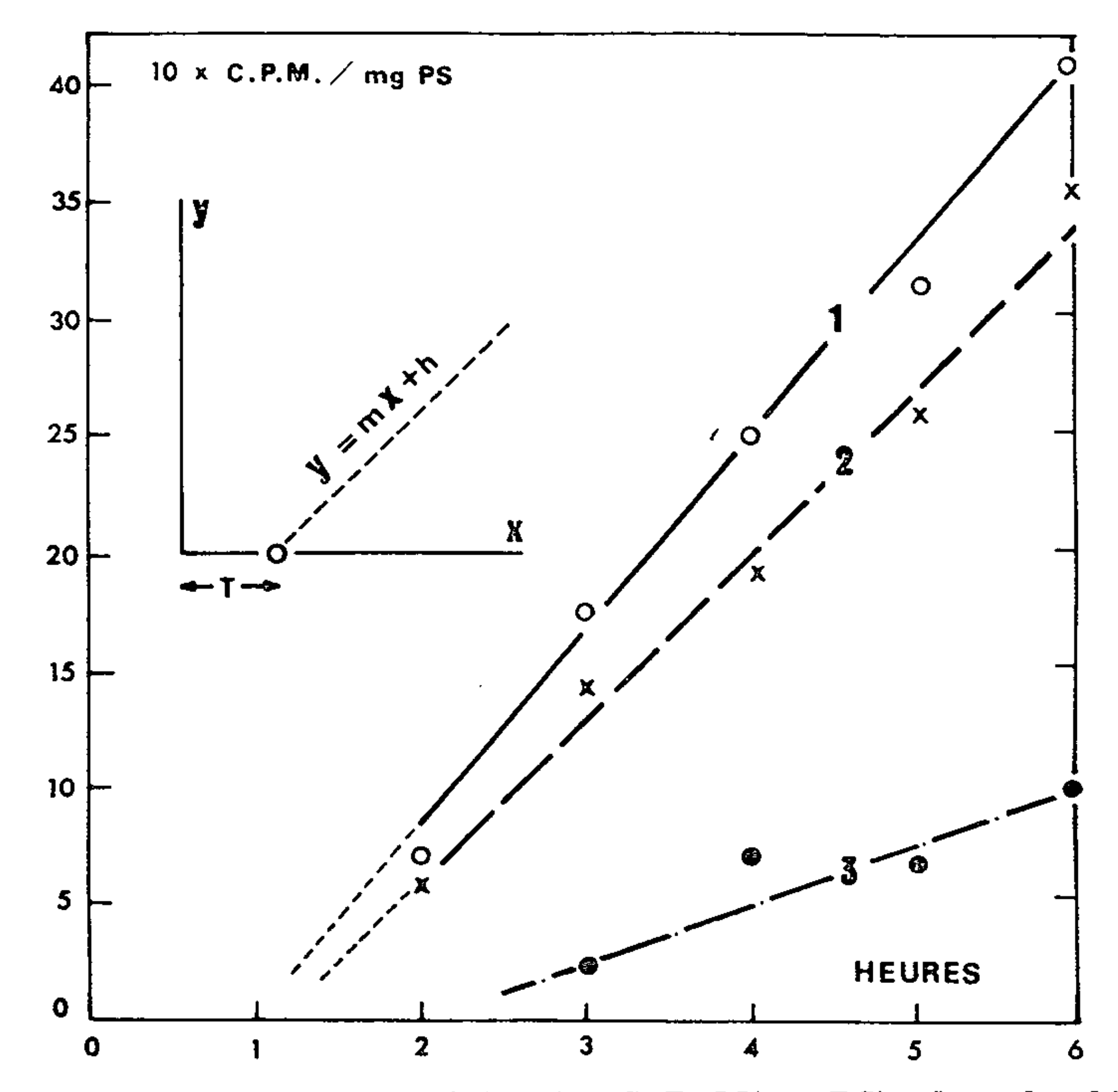


Fig. 2. — Variations de la radioactivité (en C. P. M/mg PS), dans les blocs receveurs, en fonction de la durée de diffusion (en heures).
Concentration de l'ABIA-^{14}C initial : 50 µM; concentration de la kinétine : 100 µg/ml.
Sans prétraitement (1).
Avec prétraitement dans une solution de Ringer (2) ou de Ringer et de kinétine (3).

une méthode proposée par Mc Cready et Jacobs [13] et mise au point sur le matériel employé dans cette série d'essais [6].

Les résultats, reportés dans le tableau II et la figure 2, appellent quelques commentaires.

Tout d'abord la vitesse de transport de l'ABIA-^{14}C trouvée pour des segments témoins (de l'ordre de 6,5 mm/h) est très voisine de celle qui a été obtenue pour des pétioles de *Phaseolus* [13] et de *Carica* [14]. D'autre part, si un prétraitement par une solution de Ringer réduit sensiblement la vitesse de migration de cet ABIA-^{14}C [5], il est clair que la kinétine agit en ralentissant très nettement le déplacement de l'ABIA-^{14}C.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) F. W. Went, *Rec. Trav. Bot. néerl.*, 25, 1928, p. 1.
(2) H. G. Van der Weij, *Rec. Trav. Bot. néerl.*, 29, 1932, p. 379.
(3) P. E. Pilet, *Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 426 et suiv.
(4) M. H. Goldsmith et K. V. Thimann, *Plant Physiol.*, 37, 1961, p. 492.
(5) P. E. Pilet, *Physiol. Plant* (sous presse); *Nature* (sous presse).
(6) P. E. Pilet, *Physiol. Plant.* (sous presse).
(7) K. Mothes, L. Engelbrecht et O. Kulajewa, *Flora*, 147, 1959, p. 445.
(8) K. V. Thimann, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 14, 1963, p. 1.
(9) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 539.
(10) P. E. Pilet, *Nature*, 204, 1964, p. 561.
(11) C. C. Mc Cready, *New Phytol.*, 62, 1963, p. 3.
(12) P. E. Pilet, *Méthode de mesure du transport d'auxines radioactives*. Zwahlen, Lausanne, 1964, p. 7.
(13) C. C. Mc Cready et W. P. Jacobs, *New Phytol.*, 62, 1963, p. 19.
(14) H. C. Yin, *Am. J. Bot.*, 28, 1941, p. 250.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition des enzymes par les tannins des feuilles de* Quercus Sessilis *Ehrh. Isolement des tannins.* Note (*)
de MM. **Alain Boudet** et **Pierre Gadal**, présentée par M. Roger Gautheret.

La méthode décrite est basée sur la purification de l'extrait tannant par une précipitation à la gélatine. Les tannins sont récupérés par traitement du complexe à l'acétone aqueuse.

Les tannins naturels constituent un ensemble de composés à caractère polyphénolique dont la nature varie avec le végétal d'origine. Parmi les nombreuses définitions rencontrées dans la littérature, celle de Geissman [1] souligne l'hétérogénéité de ces substances. Cet auteur précise : « les tannins sont ainsi nommés non en raison de leur appartenance à une classe de corps à structure bien définie, mais à cause de leur propriété de tanner le cuir, ou de précipiter la gélatine de ses solutions ».

Leur complexité et leur diversité entraînent un certain nombre de difficultés dans l'isolement. L'obtention des tannins à l'état pur comporte en général deux stades :

— L'extraction est réalisée par macération ou lixiviation du végétal au moyen d'un solvant convenable, le plus souvent l'eau;

— La purification des extraits tannants fait appel à des techniques variées : précipitation par les solvants organiques, par les sels, par la caféine; passage sur des colonnes de résines échangeuses d'ions, distribution à contre-courant, chromatographie sur papier.

L'application de quelques-unes de ces méthodes à l'isolement des tannins des feuilles de *Quercus Sessilis* Ehrh. s'est révélée peu satisfaisante : absence de précipitation, extraits renfermant des impuretés, rôle parasite joué par les mucilages et les pigments, etc. De plus, les rendements obtenus étaient toujours très faibles.

L'utilisation d'une méthode faisant appel à la précipitation par la gélatine a retenu notre attention. En effet, la sensibilité de la réaction, la bonne connaissance des conditions optimales de précipitation, l'analogie d'une telle purification avec l'action des tannins sur les protéines enzymatiques, constituaient des arguments en faveur de ce procédé; de plus, la gélatine offre l'avantage de ne retenir que des substances répondant à la définition même des tannins.

Enfin, le protocole établi évite toutes causes susceptibles de modifier leur structure (températures trop élevées, acidité ou basicité trop fortes, action oxydante de l'air).

Principe de la méthode. — L'extrait aqueux purifié à la suite de traitements par différents solvants (alcool, acétone, éther, éther de pétrole) est précipité par la gélatine. Les tannins sont libérés par dissolution du

complexe dans l'acétone à 50 % en volume et la gélatine éliminée par précipitation en amenant la teneur en acétone à 90 %.

On effectue les extractions sur des feuilles de Chêne (*Quercus Sessilis* Ehrh.) récoltées début novembre, séchées sous vide sur sulfate de calcium, et réduites en poudre au broyeur Dangoumau.

On laisse extraire une nuit, à la température de 4°C, 100 g de poudre par 1,6 l d'eau, après passage d'un courant d'azote (on maintient la poudre en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique). On centrifuge à 1000 g pendant 10 mn. On recueille le surnageant et l'on extrait à nouveau sous azote le culot trois fois par 1 l d'eau pendant 2 h. Les surnageants sont réunis, concentrés sous vide à 35°, et amenés à un volume final de 160 ml. L'extrait aqueux, coloré par divers pigments, présente une consistance sirupeuse due surtout à la présence de mucilages. Ces substances interfèrent lors de la précipitation des tannins par la gélatine, et rendent difficile la dissolution du complexe dans l'acétone à 50 %. Pour les éliminer on a mis à profit les caractères de solubilité des tannins dans les solvants organiques, réalisant ainsi une première purification de l'extrait. La majeure partie des mucilages est précipitée en ajoutant de l'alcool (concentration finale : 80° G. L.). On désaère la solution par passage d'un courant d'azote et on laisse une nuit à 4°. Après centrifugation, on recueille le surnageant qu'on concentre sous vide jusqu'à 100 ml. On procède à une seconde purification par l'acétone dont la teneur est amenée à 90 %; le louche formé se dépose à 4° et le liquide surnageant est évaporé à 30 ml.

Afin d'éliminer les pigments et les phénols libres, l'extrait tannant est épuisé par l'éther de pétrole (É 50-70°), puis traité une nuit au perforateur par l'éther éthylique; ce dernier solvant entraîne des quantités minimes de tannins.

On précipite alors les tannins par la gélatine. Cette précipitation est effectuée selon les conditions optimales définies par Freudenberg [2], Baughman [3] et Vignau [4] : pH du milieu de précipitation compris entre 4 et 5, utilisation de gélatine salée, concentration des solutions de tannins et de gélatine sensiblement égales.

On utilise de la gélatine à 1 % à laquelle on ajoute la quantité de NaCl nécessaire pour obtenir une teneur en sel de 10 %. La valeur du pH de l'extrait est de 3; on l'amène à 4,8, puis on ajuste le volume à 200 ml avec de l'eau (concentration en tannins de l'ordre de 1 %). La solution trouble est clarifiée par centrifugation.

Sur ces 200 ml, on effectue une première précipitation par 20 ml de gélatine. On élimine ce premier précipité qui entraîne certaines substances non tannantes.

La précipitation définitive est conduite en ajoutant au surnageant 240 ml de gélatine. On centrifuge, on recueille le culot, on le rince à l'eau, puis on le dissout dans 240 ml d'acétone à 50 % en volume [5]. On acidifie

à pH 3,0 et l'on maintient le pH à cette valeur par addition de petites fractions de HCl, 3 N. Pour faciliter la mise en solution on triture le précipité et l'on chauffe modérément vers 35°.

Pour éliminer la gélatine, on amène la teneur en acétone à 90 %; on abandonne une nuit à la chambre froide; après centrifugation, on évapore le surnageant jusqu'à environ 50 ml, on filtre, puis on poursuit l'évaporation jusqu'à siccité. On reprend par le minimum d'alcool anhydre, solvant dans lequel le chlorure de sodium n'est pas soluble. On centrifuge, on ajoute 40 ml d'eau à la solution alcoolique puis, après avoir évaporé l'alcool sous vide, on fixe les sels encore présents par addition de résines échangeuses d'ions (Dowex 50 H^+, Dowex 2 OH^-). On a contrôlé au préalable que dans les conditions de l'expérience les tannins ne sont pas retenus par les résines. Finalement l'extrait ainsi purifié est lyophilisé. Par cette méthode, nous avons obtenu 2 g de tannin pour 100 g de poudre.

Ces tannins, de couleur brun clair, sont très solubles dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'acétone aqueuse, peu solubles dans l'acétone anhydre, l'acétate d'éthyle. Ils présentent une teneur en cendres nulle; la quantité de gélatine non éliminée, estimée par dosage de l'azote selon la méthode de Kjeldahl, est de 0,7 %. De nombreuses tentatives (précipitation fractionnée par l'éther ou le chloroforme, passage sur des colonnes de résines échangeuses d'ions, etc.) n'ont pas abouti à une diminution du taux de la protéine.

En solution aqueuse ou alcoolique, les tannins ne présentent aucun maximum d'absorption dans l'ultraviolet.

L'hydrolyse pendant 24 h de 300 mg de tannins dans 50 ml d'acide sulfurique à 5 % permet de recueillir par filtration 130 mg d'un résidu insoluble noirâtre : les phlobaphènes. L'extraction des acides phénoliques du filtrat est effectuée pendant 24 h au perforateur au moyen d'éther éthylique. Par chromatographie, on met en évidence essentiellement de l'acide ellagique et de l'acide gallique. Après migration dans le mélange butanol-acide acétique-eau (6, 1, 2) sur papier Whatman n° 1 imprégné de tampon phosphate pH 7,5 on observe, en lumière ultraviolette, quatre autres taches de moindre importance non identifiées dont les valeurs des R_f sont : 0,03, 0,1, 0,48, 0,80. Sur une solution de tannins ayant migré dans les mêmes conditions, on ne peut observer aucun phénol libre.

L'identification par chromatographie sur papier, dans différents mélanges solvants des sucres libérés par hydrolyse, permet de constater la seule présence de glucose.

Les tannins isolés des feuilles de Chêne (*Quercus Sessilis* Ehrh.) se présentent donc comme un mélange de tannins condensés et de tannins hydrolysables, principalement galliques et ellagiques.

En relation avec leur propriété essentielle, celle de précipiter les protéines, l'action inhibitrice des tannins sur les enzymes a souvent été signalée. Avant d'entreprendre des recherches sur certains aspects du métabolisme

chez le Chêne, nous avons été conduits à étudier l'effet inhibiteur des tannins de ce végétal sur les enzymes. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) T. A. GEISSMAN, *in* FLORKIN et STOTZ, *Comprehensive Biochemistry*, 9, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 239.

(2) K. FREUDENBERG, *in* KLEIN, *Handbuch Der Pflanzenanalyse*, Verlag Von Julius Springer Wien., 1932, p. 344.

(3) I. BAUGHMAN, *J. Phys. Chem.*, 81, 1927, p. 448.

(4) M. VIGNAU, *in* BRUNEL, *Traité pratique de Chimie végétale*, IV, G. Frère, Tourcoing, 1952, p. 79.

(5) H. B. MERRILL, D. H. CAMERON, H. L. ELLISON et C. P. HALL, *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 42, 1947, p. 537.

(*Centre de Physiologie végétale,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'activité uréasique de plantules de Pois, privées de leurs cotylédons, cultivées en présence d'urée.* Note (*) de M[lles] **Gabrielle Goas** et **Maryvonne Bourhis**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des cultures de plantules de Pois, privées de leurs cotylédons, sont réalisées à l'obscurité sur des milieux contenant, d'une part, des doses croissantes d'urée, d'autre part, des nitrates et de l'urée; on ne note jamais une augmentation significative de l'activité uréasique. Il en est de même à la lumière. Dans aucune des expériences réalisées, l'urée ne joue donc un rôle inducteur vis-à-vis de l'uréase.

Dans un travail antérieur (1), l'une de nous a montré que les plantules de Pois privées de leurs cotylédons acceptaient l'urée comme aliment azoté. Après 14 jours de culture, la croissance exprimée par l'augmentation du poids sec et de l'azote protéique était même plus importante en présence d'urée que de nitrates pour une concentration de 40,5 mg d'azote au litre. Parallèlement, l'activité uréasique, rapportée à 100 organes (bilans uréasiques), était un peu plus élevée dans les plantules « urée ». On pouvait alors se demander si l'urée, substrat spécifique de l'uréase, jouait un rôle inducteur vis-à-vis de l'enzyme.

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une première série de cultures, à l'obscurité, en présence de quantités croissantes d'urée (tableau I). Pour exprimer les résultats, nous avons été amenées à définir une unité d'activité uréasique : elle correspond à la quantité d'enzyme qui, en 1 h, à 38°, en présence d'une solution d'urée 0,25 M, réalisée dans le tampon de Clark et Lubs (H_2KPO_4—NaOH) de pH 7,0, est capable de transformer une micromole d'urée. La valeur uréasique est le nombre d'unités uréasiques contenues dans 1 g de végétal sec.

TABLEAU I.

Activité uréasique de plantules de Pois, privées de leurs cotylédons, cultivées sur urée, à l'obscurité, pendant 7 jours.

		1.	2.	3.	4.	5.
Milieux		1.	2.	3.	4.	5.
Teneur en urée (mM/l)		1,5.	2.	4.	8.	25.
Valeurs uréasiques.	Tiges	39,5	31,0	32,0	29,7	32,2
	Racines	57,5	58,5	56,7	52,5	46,0
Poids (mg) de 100 organes.	Tiges	289	239	263	290	225
	Racines	405	367	377	358	343
Bilans uréasiques.	Tiges	11,4	7,4	8,4	8,6	8,2
	Racines	23,3	21,5	21,4	18,8	15,8
	Plantules	34,7	28,9	29,8	27,4	24,0

L'enrichissement du milieu en urée jusqu'à la concentration de 25 mM/l n'entraîne en aucun cas, pendant les sept premiers jours de culture, un accroissement de poids sec.

La valeur uréasique diminue pour les tiges; elle reste sensiblement constante pour les racines jusqu'à la teneur de 4 mM/l, puis baisse pour les milieux les plus riches en urée. Le calcul des bilans conduit à des résultats qui ne révèlent jamais une accélération de la synthèse des protéines catalytiques. Nous avons prolongé l'expérimentation pendant une seconde semaine (tableau II).

TABLEAU II.

Activité uréasique de plantules de Pois, privées de leurs cotylédons, cultivées sur urée, à l'obscurité, pendant 14 jours.

Milieux		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Teneur en urée (mM/l)		1,5.	2.	4.	8.	10.	20.
Valeurs uréasiques.	Tiges	28,0	24,0	14,7	18,2	27,5	28,5
	Racines	37,0	30,5	25,0	21,7	39,7	36,0
Poids (mg) de 100 organes.	Tiges	552	490	441	437	485	436
	Racines	756	630	552	428	465	474
Bilans uréasiques.	Tiges	15,5	11,8	6,5	7,9	13,3	12,4
	Racines	27,9	19,2	13,8	9,3	19,5	17,0
	Plantules	43,4	31,0	20,3	17,2	32,8	29,4

Comme précédemment, aucune teneur en urée supérieure à 1,5 mM/l ne favorise la croissance en poids sec.

La valeur uréasique des tiges subit des fluctuations suivant la concentration du milieu en carbamide, mais elle n'est jamais plus élevée que celle obtenue sur le milieu 1. Celle des racines varie de façon sensiblement identique; pour 10 mM/l seulement, elle devient légèrement plus forte que celle des racines cultivées sur les autres milieux. Cependant, cette différence ne se reflète pas dans le bilan uréasique et celui-ci, quel que soit l'organe considéré, est toujours inférieur à celui des plantules du milieu témoin 1.

Dans ces conditions expérimentales, pour les cultures de 7 et 14 jours, l'addition d'urée au milieu ne provoque donc jamais une exaltation de l'activité enzymatique. Mais il faut souligner qu'ici l'urée représente toujours l'unique source d'azote. Or, d'après Monod et Cohn (2), pour déduire qu'un substrat a un rôle inducteur, il est essentiel qu'il n'ait aucun effet « à côté »; autrement dit, son action doit être « gratuite ».

Aussi, nous a-t-il paru nécessaire d'effectuer une seconde série de cultures, pendant 14 jours, en ajoutant l'urée, cette fois, à un milieu contenant déjà de l'azote assimilable sous forme de nitrates. Ces cultures ont été réalisées parallèlement à l'obscurité et à la lumière. Les résultats sont réunis dans le tableau III où, pour faciliter les comparaisons, figurent également les données obtenues pour le milieu témoin « nitrates » (40,5 mg d'azote par litre) à l'obscurité et pour le milieu témoin « urée » (10 mM/l) à la lumière.

La valeur uréasique des tiges des plantules « nitrates + urée » cultivées à l'obscurité est plus faible que celle des tiges des plantules témoins.

TABLEAU III.

Activité uréasique de plantules de Pois, privées de leurs cotylédons, après 14 jours de culture sur urée et sur nitrates.

Composition des milieux.		Obscurité. Nitrates 40,5 mg N au litre.	Obscurité. Nitrates + urée 1,5 mM/l.	Obscurité. Nitrates + urée. 10 mM/l.	Lumière. Nitrates + urée 1,5 mM/l.	Lumière. Nitrates + urée 10 mM/l.	Lumière. Urée 10 mM/l.
Valeurs uréasiques.	Tiges......	38,0	33,5	25,7	29,5	29,5	29
	Racines....	36,0	35,0	39,0	28,2	24,7	28
Poids (mg) de 100 organes.	Tiges......	477	451	415	584	678	643
	Racines....	573	526	495	942	750	667
Bilans uréasiques.	Tiges......	18,1	15,0	12,5	17,2	20,0	18,6
	Racines....	20,6	17,5	20,0	26,6	18,5	18,7
	Plantules...	38,7	32,5	32,5	43,8	38,5	37,3

Pour les racines, au contraire, il semble que l'addition d'une grande quantité de carbamide (10 mM/l) ait une répercussion favorable sur l'activité uréasique; cependant, les bilans sont toujours plus grands en présence des nitrates seuls. Néanmoins, à concentration sensiblement égale en azote, l'urée (42 mg d'azote au litre) conduit à des valeurs plus élevées (tableau II) que l'ion nitrique (40,5 mg d'azote au litre).

Les cultures menées à la lumière ont pour but, connaissant l'action bénéfique de ce facteur sur la synthèse protéique, de déterminer s'il favorise l'élaboration des protéines catalytiques.

Sur les trois milieux, les valeurs uréasiques sont identiques pour les organes chlorophylliens et sensiblement les mêmes pour les systèmes radiculaires. Les bilans uréasiques ne traduisent que les variations de poids sec car la croissance est moins bonne en présence de carbamide, à la concentration de 10 mM/l.

On peut donc conclure que dans aucune des expériences réalisées, l'urée ne joue un rôle inducteur vis-à-vis de l'uréase.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) G. GOAS, *Bull. Soc. Fr. Physiol. vég.*, 6, n° 2, 1960, p. 92.

(2) J. MONOD et M. COHN, *Adv. in Enzymol.*, 13, 1962, p. 67-116.

(*Laboratoire de Biologie Végétale, Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques aspects du métabolisme glucidique dans les plantules de Melons sains et atteints d'anthracnose.* Note (*) de MM. **Pierre Auriol** et **André Touzé**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les teneurs en oses et holosides simples des différents organes des plantules de Melons sains et parasités sont d'abord déterminées. La nature de ces constituants, leur évolution au cours de l'infection sont ensuite suivies. Dans le complexe hôte-parasite, on observe une importante diminution des oses réducteurs : glucose et fructose.

Précédemment, l'un de nous ([1]) a montré que le développement de l'anthracnose, infection parasitaire des Cucurbitacées due à *Colletotrichum lagenarium* (Pass.) Ell. et Halst, entraînait chez un hôte sensible (*Cucumis melo*, var. Cantaloup charentais) de profondes altérations du métabolisme de l'azote. Quelques aspects des répercussions physiologiques de cette mycose sur le métabolisme glucidique de la même plante sont maintenant envisagés.

Les plantules de Melon présentant trois feuilles sont retenues pour l'expérimentation; leurs conditions de culture, celles de l'agent pathogène ainsi que les modalités de l'infection ont été décrites ([2]).

Dès le prélèvement, le matériel végétal est fixé dans l'éthanol à 95° GL bouillant (l'ébullition est maintenue sous réfrigérant pendant 5 mn); on procède ensuite à trois extractions de 30 mn par l'alcool éthylique aqueux à 80 % bouillant. Les liqueurs de fixation et d'extraction sont réunies et concentrées sous pression réduite; le résidu est repris par l'eau bouillante et déféqué par le réactif nitromercurique de Patein ([3]). Les glucides réducteurs libres sont dosés directement par la microméthode de Baudoin et Lewin [([4]), ([5])]. Le dosage après hydrolyse acide (milieu HCl, 0,1 N, 100°C, 30 mn) permet de connaître la quantité de glucides solubles totaux; la différence entre ces deux données expérimentales correspond aux glucides solubles non réducteurs.

Les oses et holosides, séparés des autres constituants par passage des extraits sur résines échangeuses d'ions, sont analysés en chromatographie monodimensionnelle descendante [papier Whatman n° 1; solvant : butanol 5; acide acétique, 2,5; eau, 2,5; révélateur : aniline, diphénylamine, H_3PO_4 ([6])].

Les teneurs en glucides des tissus sains et malades prélevés à un stade avancé de l'infection figurent dans le tableau I, elles sont exprimées en milligrammes d'équivalent glucose pour 100 échantillons.

Dans les plantules entières parasitées la fraction glucidique soluble apparaît, d'une part, moins importante (— 27 %) que dans les plantules témoins et, d'autre part, elle est fortement modifiée : on observe une diminution des composés réducteurs (— 57 %) et une accumulation des constituants non réducteurs (+ 106 %). Dans les parties épicotylées,

TABLEAU I.

Nature de l'échantillon.		Glucides solubles totaux.	Glucides solubles réducteurs.	Glucides solubles non réducteurs.
Plantules entières.	S.	1 370,0	1 120,0	250,0
	P.	1 002,0	485,0	517,0
	Δ.	− 27 %	− 57 %	+ 106 %
Parties épicotylées.	S.	1 213,0	995,4	217,6
	P.	702,8	396,4	306,4
	Δ.	− 43 %	− 61 %	+ 40 %
Cotylédons.	S.	31,0	19,6	11,4
	P.	30,5	20,8	9,7
Hypocotyles.	S.	68,0	40,3	27,7
	P.	105,5	74,3	31,2
Racines.	S.	34,5	16,1	18,4
	P.	34,0	25,0	9,0

S, échantillon sain; P, échantillon parasité; Δ, différence en pour-cent exprimée par rapport à l'échantillon sain.

les modifications résultant de l'installation du champignon sont de même nature. Enfin, les teneurs en glucides solubles des autres organes sont faibles.

Pour corroborer ces premières observations nous avons réalisé une étude dynamique de l'évolution des mêmes groupes de métabolites au cours du processus infectieux (tableau II) en ne retenant, cette fois, que les parties épicotylées.

TABLEAU II.

		Temps d'infection (jours).				
		0.	2.	4.	6.	8.
Glucides solubles totaux.	S.	137,0	100,7	371,2	534,2	697,1
	P.	-	96,6	201,4	159,8	386,8
	P/S.	-	0,95	0,54	0,29	0,55
Glucides solubles réducteurs.	S.	84,6	62,4	280,4	429,4	578,3
	P.	-	62,4	114,5	77,9	171,2
	P/S.	-	1,0	0,40	0,18	0,29
Glucides solubles non réducteurs.	S.	52,4	38,3	90,8	104,8	118,8
	P.	-	34,2	86,9	81,9	215,6
	P/S.	-	0,91	0,95	0,78	1,81

S, échantillon sain; P, échantillon parasité.

Il faut souligner, en premier lieu, la variabilité du matériel végétal : dans les deux séries d'expériences, les essais ont été effectués avec des organes prélevés, à la même heure, sur des plantules du même âge ayant été cultivées dans des conditions contrôlées et rigoureusement identiques; pourtant, si l'on compare les teneurs en glucides solubles totaux des parties épicotylées rapportées dans les tableaux I et II (8e jour) on note qu'elles sont dans un rapport voisin de 2 à 1.

Au second jour de l'infection, on constate une diminution globale des différents constituants dans les organes sains et malades; elle s'explique par la modification transitoire des conditions ambiantes (saturation en humidité, 25°C, intensité lumineuse moindre) qu'il est nécessaire de réaliser pour la germination des spores et l'installation du parasite.

Les premières répercussions entraînées par l'anthracnose se manifestent après 4 jours, c'est le moment de l'apparition des premiers symptômes; les différences les plus marquées s'observent au 6e jour comme le montre la valeur du rapport P/S des différentes catégories de sucres.

L'analyse chromatographique des constituants aux divers stades de l'évolution de la maladie a permis de caractériser dans les tissus infectés ou non : le glucose, le fructose, le saccharose, le maltose, le raffinose et un autre composé qui, d'après les premiers résultats, s'identifie au stachyose.

Au terme de l'infection, les conclusions énoncées lors de la discussion du tableau I sont pleinement confirmées. L'abaissement des teneurs en glucides solubles réducteurs est dû presque exclusivement à une diminution du glucose et du fructose. L'augmentation des osides non réducteurs, dans le végétal malade, est un phénomène qui prend place entre le 6e et le 8e jour, il résulte principalement d'une accumulation de saccharose.

En résumé, ce travail montre que l'anthracnose conduit à d'importantes perturbations du métabolisme des glucides dans les tissus de Melon; la diminution de ces composés dans le complexe hôte-parasite est-elle liée à une réduction de l'activité photosynthétique, à une respiration accrue, à une utilisation par le champignon ? Il n'est pas possible de prendre position d'après ces seuls résultats; des travaux sont en cours en vue d'apporter quelques éclaircissements sur ces différents problèmes.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) A. Touzé, *Thèse Sc. Nat.*, Toulouse, 1964.
(2) A. Touzé, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2114.
(3) A. Brunel, *Traité pratique de Chimie végétale*, Tourcoing, 3, 1948.
(4) A. Baudoin et J. Lewin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 9, 1927, p. 280.
(5) A. Baudoin et J. Lewin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 10, 1928, p. 1015.
(6) J. L. Buchan et R. G. Savage, *Analyst*, 77, 1952, p. 401.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les phosphatides mitochondriaux des souches normales et tumorales de Scorsonère cultivées* in vitro. Note (*) de M. **Roland Douce**, présentée par M. Roger Heim.

La composition phospholipidique de mitochondries isolées des tissus normaux et tumoraux de Scorsonère cultivés *in vitro* est voisine, d'une manière générale, de celle des mitochondries animales. Il semble exister, d'autre part, une relation entre les modifications des systèmes d'oxydations terminales signalées chez les tissus tumoraux et la présence dans les mitochondries de ces tissus de quantités relativement élevées de cardiolipide.

Si l'on connaît avec précision la composition en phosphatides des mitochondries des tissus animaux [(1), (2), (3)] en revanche, celle des mitochondries végétales est encore à peu près complètement inconnue (4). Il n'existe, en effet, dans ce domaine qu'une seule observation sur les mitochondries du coléoptile étiolé de Blé (1).

Or, on sait que les phosphatides sont associés aux systèmes enzymatiques d'oxydation [(2), (3), (5)], que le couplage phosphorylation-transport d'électrons s'effectue au niveau des mitochondries dans des unités élémentaires de structure phospholipoprotéique (6) et que l'architecture lamellaire des membranes mitochondriales met en évidence le rôle structural des molécules de phosphatides (6).

Aussi, avons-nous été conduit, dans le cadre des travaux que nous poursuivons sur le métabolisme de cultures de tissus normaux et tumoraux cultivés *in vitro*, à étudier les glycérophosphatides mitochondriaux de ces cultures.

L'isolement des mitochondries a été effectué selon la technique de Wiskich et Bonner (7) dont nous résumons ci-dessous l'essentiel :

Trois types de tissus de Scorsonère (normal, crown-gall et anergié), cultivés sur milieu de Heller additionné (tissu normal) ou non (tissus de crown-gall et anergié) d'acide β-indolylacétique à la concentration de 2.10^{-7}, sont prélevés un à deux mois, suivant le tissu, après le repiquage de la souche. Ces périodes correspondent, comme nous l'avons déjà signalé (8), à la phase de croissance active des tissus. Les colonies sont alors broyées dans une solution d'extraction (mannitol 0,37 M, saccharose 0,27 M, cystéine 4.10^{-3} M, EDTA 5.10^{-3} M, phosphate monopotassique 0,1 M) ajustée à pH 7,60, à raison de 5 ml de solution par gramme de tissu frais. L'extrait est ensuite centrifugé, tout d'abord à 3 000 g durant 5 mn pour le débarrasser des débris cellulaires, puis à 12 000 g durant 15 mn. Le culot est homogénéisé à l'aide de l'appareil de Potter Elvehjem dans une solution de lavage (mannitol 0,37 M, saccharose 0,27 M, phosphate monopotassique 0,01 M) ajustée à pH 7,50. La suspension obtenue est alors soumise à une nouvelle centrifugation à haute vitesse (12 000 g) durant 15 mn. Toutes ces opérations sont effectuées à une température voisine de 0°C.

TABLEAU I.

Teneur en phosphatides des mitochondries extraites de souches normales et tumorales de Scorsonère

(en % du phosphore total des esters phosphatidyliques).

	% Phosphore.		
	Normale.	Crown-gall.	Anergiée.
Phosphatidylinositol	15	12	10
Phosphatidylcholine	45	41	41
Phosphatidylglycérol	2,2	2,5	2,3
Phosphatidylsérine	2,3	2,3	3,0
Phosphatidyléthanolamine	21	28	29
Diphophatidylglycérol	3,0	7,0	10
Acide phosphatidique	10	4,8	2,4
Lysophosphatidylcholine	Traces	Traces	Traces

Le culot final, ainsi obtenu, riche en mitochondries, est immédiatement fixé dans le méthanol bouillant et l'analyse des phosphatides effectuée selon une technique décrite dans une Note précédente ([8]).

Les résultats de ces travaux sont résumés dans le tableau I, dont l'examen conduit aux conclusions suivantes :

Les mitochondries des cultures de tissus végétaux cultivés *in vitro* présentent une composition en phosphatides qui se rapproche de celle observée dans les mitochondries des tissus animaux ([9]). En revanche,

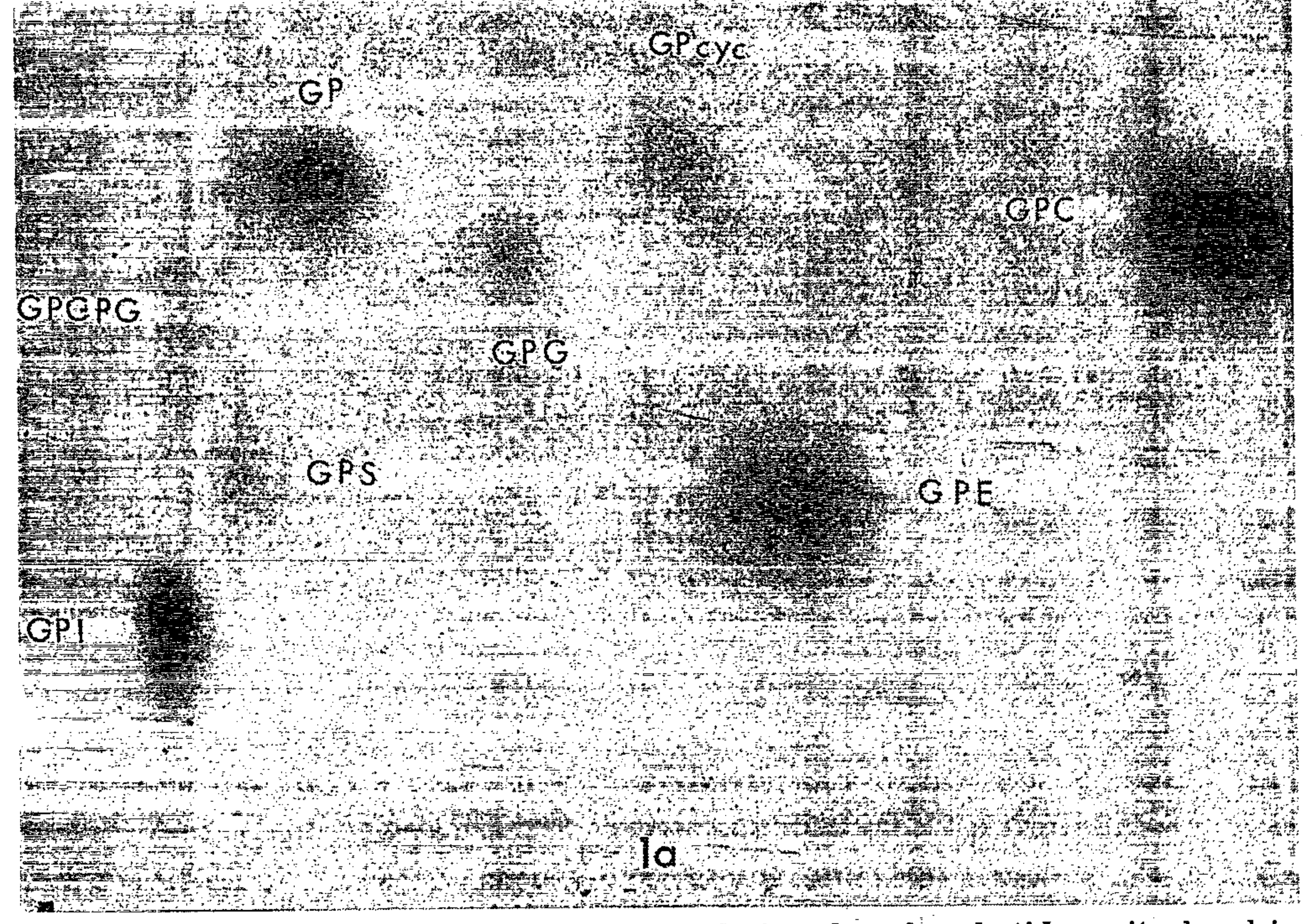


Fig. 1 *a*. — Séparation des produits de désacylation des phosphatides mitochondriaux de la souche normale de Scorsonère sur papier Whatman n° 2.

cette composition diffère profondément de celle rencontrée au niveau des chloroplastes ([10]), ces derniers se caractérisant, en effet, par de très fortes teneurs en phosphatidylglycérol.

D'autre part, d'une manière générale, les teneurs en cardiolipide ou diphosphatidylglycérol des extraits mitochondriaux sont beaucoup plus élevées que celles mesurées à partir du tissu total correspondant ([8]). Cette observation rejoint les travaux antérieurement effectués sur les mitochondries animales [([1]), ([2]), ([3])] et les mitochondries du coléoptile

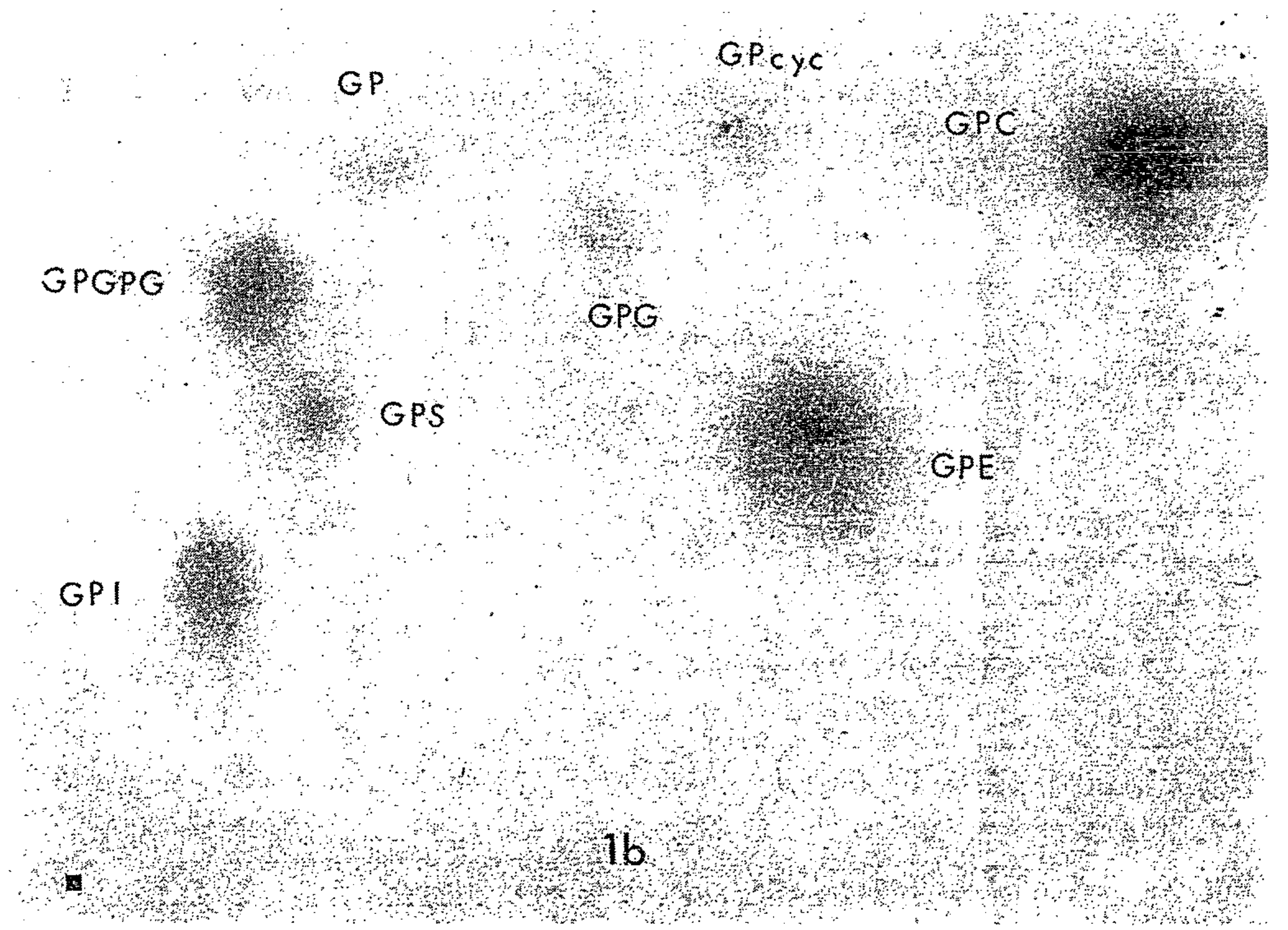


Fig. 1 *b*. — Séparation des produits de désacylation des phosphatides mitochondriaux de la souche anergiée de Scorsonère sur papier Whatman n° 2. Solvants utilisés : axe des X phénol-eau; axe des Y méthanol-acide formique-eau. GPI, glycérylphosphorylinositol, produit d'hydrolyse du phosphatidylinositol; GPC, glycérylphosphorylcholine, produit d'hydrolyse de la phosphatidylcholine; GPG, glycérylphosphorylglycérol, produit d'hydrolyse du phosphatidylglycérol; GPS, glycérylphosphorylsérine, produit d'hydrolyse de la phosphatidylsérine; GPE, glycérylphosphoryléthanolamine produit d'hydrolyse de la phosphatidyléthanolamine; GPGPG, 1.3-diglycérylphosphorylglycérol produit d'hydrolyse du cardiolipide; GP, glycérophosphate, produit d'hydrolyse de l'acide phosphatidique; GPcyc, glycérophosphate cyclique.

étiolé de Blé ([4]). De plus, il semble exister une relation entre les teneurs en cardiolipide des mitochondries et la nature du tissu dont elles proviennent. C'est ainsi que dans les mitochondries des tissus tumoraux (crown-gall et anergié) les teneurs en diphosphatidylglycérol sont supérieures à celles des mitochondries de la souche normale.

Or, on sait que les complexes enzymatiques effectuant les transports d'électrons sont associés à la présence de cardiolipide, ce phosphatide

fortement polarisé, pouvant modifier la configuration spatiale des enzymes, ce qui entraîne des modifications de leur activité [(1), (2), (3), (5)]. Aussi, la présence de quantités assez élevées de cardiolipide dans les mitochondries des tissus tumoraux est-elle probablement à rapprocher des résultats de Lance (11) qui a montré que la transformation tumorale s'accompagne de remaniements dans les systèmes terminaux d'oxydations.

Enfin, les mitochondries de la souche normale, contiennent, contrairement aux deux souches tumorales, des quantités élevées d'acide phosphatidique. Ce fait suggère que les premiers tissus contiendraient une phosphatidase C beaucoup plus active que dans les deux autres et qui décrocherait la choline de la phosphatidylcholine d'une part, et l'éthanolamine de la phosphatidyléthanolamine d'autre part au cours du processus d'extraction [(4), (10), (12) à (14)].

Des expériences en cours permettront de préciser si l'inégalité des teneurs en acide phosphatidique des mitochondries des tissus normaux et tumoraux est bien liée à des différences d'activité, dans ces divers matériels, de la phosphatidase C.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) E. H. Strickland et A. A. Benson, *Arch. Biochem. Biophys.*, 88, 1960, p. 344-348.
(2) S. Fleischer, H. Klouwen et G. Brierley, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2936-2941.
(3) S. Fleischer, G. Brierley, H. Klouwen et D. Slautterback, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 3264-3272.
(4) A. A. Benson, *An. Rev. Plant Physiol.*, 15, 1964, p. 1-16.
(5) G. V. Marinetti, J. Erbland, J. Kochen et E. Stotz, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 740-742.
(6) D. E. Green et S. Fleischer, *Biochemical problems of lipids*, B. B. A. library, 1, 1964, p. 325-345.
(7) J. T. Wiskich et W. D. Bonner, *Plant Physiol.*, 38, 1963, p. 594-604.
(8) R. Douce, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3066.
(9) D. J. Hanahan et G. A. Thompson, *An. Rev. Biochem.*, 32, 1963, p. 215-220.
(10) J. F. G. M. Wintermans, *Biochim. Biophys. Acta*, 44, 1960, p. 49-54.
(11) C. Lance, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 959.
(12) M. Kates, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 34, 1956, p. 967-980.
(13) F. M. Davidson et C. Long, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 458-466.
(14) E. Einset et W. L. Clark, *J. Biol. Chem.*, 231, 1958, p. 703-715.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Sur le calcul de l'indice cubique et de la capacité du crâne.* Note (*) de M. **Robert-P. Charles**, présentée par M. Jean Piveteau.

Bien que l'évaluation directe de la capacité d'un crâne par jaugeage constitue une méthode d'appréciation plus précise que le calcul indirect, il convient de faire des efforts en vue de rendre la méthode indirecte aussi rigoureuse que possible, car pour la plupart des crânes anciens, le jaugeage est impossible, soit qu'il y ait des lacunes dans les parois osseuses, soit que celles-ci soient trop fragiles pour supporter les forces qui s'exercent au cours de l'opération de jaugeage.

Paul Broca (1) ayant mesuré sur un certain nombre de crânes les diamètres antéropostérieur maximal, bipariétal, et basiobregmatique, trouva que le produit de ces trois diamètres donne le volume d'un solide un peu supérieur au double de la capacité interne du crâne. Divisant ensuite la moitié de ce produit par la capacité crânienne obtenue par la méthode directe, il trouva comme moyenne d'une importante série le nombre 1,12. A la suite de quoi, il proposa de calculer la capacité d'un crâne en divisant le produit des trois diamètres par 2,24; naturellement, la capacité ainsi obtenue ne pouvait être qu'approximative.

L. Manouvrier ayant repris la question (2), constata que ce rapport (indice cubique) variait suivant l'épaisseur des parois osseuses du crâne, et par conséquent variait d'une population à une autre, et suivant le sexe. En opérant selon la méthode de Broca, il calcula l'indice cubique chez un certain nombre de populations :

	Indice cubique.	
	Hommes.	Femmes.
Bretons	1,13	1,08
Savoyards	1,11	1,08
Basques	1,13	1,09
Hollandais	1,13	1,09
Chinois	1,15	1,13
Arabes	1,18	1,14
Nègres	1,18	1,12
Australiens	1,20	1,18

Et l'auteur de conclure : « Ces chiffres indiquent certainement que l'épaisseur relative moyenne des parois du crâne est plus grande chez les races inférieures que chez nous ».

En fait, les indices cubiques établis par Manouvrier, s'ils sont plus nuancés que l'indice général moyen proposé par Broca, ne permettent qu'un calcul approximatif de la capacité crânienne, car au sein d'une

population donnée, tous les sujets de même sexe n'ont pas des parois crâniennes d'une même épaisseur d'un sujet à l'autre, et certains peuvent même s'écarter très sensiblement de la moyenne; aussi, lorsqu'ils eurent à étudier des sujets subfossiles du Constantinois, M. Boule, H. Vallois et R. Verneau ([3]) furent obligés, pour compenser l'épaisseur considérablement accentuée des parois crâniennes de ces sujets, d'établir empiriquement des valeurs de l'indice cubique s'élevant à 1,25 pour les hommes et 1,22 pour les femmes, nombres bien plus élevés que ceux donnés par Manouvrier, non seulement pour les Arabes, mais même pour les Australiens.

Au cours de l'étude crâniométrique, il convient d'attacher à la mesure de l'épaisseur des parois crâniennes une importance plus grande qu'on ne le fait généralement. Cette épaisseur ayant été mesurée au niveau des saillies frontales, dans le voisinage du bregma, au niveau des bosses pariétales et dans la région de l'obélion, nous avons constaté à la suite de l'étude d'un très grand nombre de crânes (plusieurs milliers) que l'indice cubique 1,08 correspondait à une épaisseur moyenne de 4 mm, et que l'indice cubique 1,20 correspondait à une épaisseur moyenne de 8 mm; c'est-à-dire qu'à une différence d'épaisseur de 4 mm correspond pour l'indice cubique une différence de 0,12; autrement dit, pour une augmentation de 1 mm de l'épaisseur moyenne des parois crâniennes, l'indice cubique doit être haussé de 0,03; nous en avons déduit une formule permettant d'établir la valeur de l'indice cubique de chaque sujet en fonction de la valeur de l'épaisseur moyenne de la paroi.

Il convient donc :

1° de définir l'épaisseur moyenne de la paroi crânienne comme la moyenne des épaisseurs mesurées au niveau des saillies frontales (moyenne des deux côtés), à proximité du bregma (mesure à faire sur chacun des pariétaux et chaque côté du frontal, puis faire la moyenne des quatre valeurs), au niveau des bosses pariétales (moyenne des deux côtés), dans la région de l'obélion (en principe au niveau même de l'obélion, mais en prenant soin de ne pas enfoncer les pointes du pachymètre dans la suture sagittale);

2° de calculer l'indice cubique de chaque sujet, en appliquant la formule :

$$\text{Indice cubique} = 0{,}96 + (\text{épaisseur moyenne des parois, en mm}) \times 0{,}03;$$

3° de calculer la capacité du crâne en utilisant les mensurations suivantes : diamètre antéropostérieur maximal (longueur), diamètre bipariétal (largeur), diamètre basiobregmatique (hauteur) et en appliquant la formule de Broca :

$$\text{Capacité du crâne} = \frac{\text{Longueur} \times \text{largeur} \times \text{hauteur}}{\text{Indice cubique} \times 2}.$$

Surtout en ce qui concerne les sujets préhistoriques, cette méthode d'évaluation de l'indice cubique de chaque sujet, permet de calculer la capacité du crâne sans avoir à présumer d'éventuelles affinités exotiques des sujets étudiés.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) P. Broca, *Bull. Soc. Anthrop. de Paris*, 5, 1864, p. 253.

(2) L. Manouvrier, *Indice cubique du crâne* (*Assoc. Fr. pour l'avanc. Sciences*, 1880).

(3) M. Boule, H. Vallois et R. Verneau, *Les grottes paléolithiques des Beni-Segoual* (*Algérie*) (*Arch. I. P. H.*, Mém. n° 13, Paris, 1934, p. 91).

(55, *rue Lacordaire, Paris*, 15e.)

ENTOMOLOGIE. — *Étude physiologique du développement d'un Diptère* Ephydridæ : Hydrellia griseola *Fall. Nature chimique des substances digérées par la larve et coefficients d'utilisation digestive.* Note (*) de MM. **Jean René Le Berre** et **Georges Stravrakis**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les larves du Diptère *Hydrellia griseola* vivent en mineuses de feuilles, sur diverses Graminées sauvages et cultivées. Elles s'alimentent surtout aux dépens des tissus parenchymateux palissadiques et lacuneux. Des dosages chimiques, effectués comparativement sur des feuilles d'orge minées ou saines, montrent que les lignine, cellulose, hémicelluloses ne sont pas digérées contrairement à ce qui est observé pour les substances azotées, les sucres y compris les fructosanes, et à un moindre degré les lipides. Ainsi, les larves d'*Hydrellia griseola* utilisent les mêmes substances végétales que les autres Insectes phytophages, mais selon des proportions qui sont quelquefois différentes.

Il n'est pas toujours aisé de connaître la nature exacte de l'aliment qui est pris et ingéré par l'Insecte. Ainsi, des espèces qu'on pouvait croire, à première vue, strictement végétariennes, montrent en réalité un régime alimentaire beaucoup plus varié comme c'est le cas pour le Criquet égyptien ([1]), ou tout à fait différent ainsi que cela fut observé par exemple chez la Drosophile ([2]) et chez *Conocephalus* sp. ([3]).

En ce qui concerne les larves d'*Hydrellia griseola* Fall dont le développement a lieu à l'intérieur des feuilles de diverses Graminées sauvages ou cultivées, les problèmes que pose la connaissance du régime alimentaire nous ont paru dénué de toute ambiguïté. En effet, l'observation directe jointe à l'examen de préparations histologiques montre que :

1° la larve, pendant toute sa vie, se nourrit exclusivement de tissus végétaux représentés, le plus généralement, par les parenchymes palissadiques et lacuneux; les faisceaux libéro-ligneux des nervures ne sont que très rarement attaqués;

2° le développement complet de la larve peut avoir lieu sur une même feuille détachée de la plante et gardée en tube à essais sur du coton hydrophile imbibé d'eau;

3° à la fin de la vie larvaire, il ne reste en général que les deux parois cuticulaires de la feuille entre lesquelles se trouvent encore la majorité des nervures et les exgestas laissés par la larve.

Ces constatations suggèrent qu'il peut être théoriquement simple de dresser un inventaire des substances nutritives utilisées par cet insecte pour son développement larvaire, puisqu'elles correspondent aux différences de composition chimique existant entre les feuilles saines et les feuilles minées. Du point de vue pratique, il faut cependant s'assurer de l'identité des échantillons de feuilles gardés comme témoins ou donnés en nourriture aux larves, et opérer en un temps de courte durée pour que les limbes ne subissent d'autres modifications chimiques importantes

que celles provoquées par les larves elles-mêmes. Pour répondre à ces préoccupations, nous avons pratiqué de la façon suivante : les limbes de jeunes feuilles d'orge sont coupées sagittalement; l'une des deux moitiés symétriques ainsi obtenues est prise comme échantillon témoin tandis que l'autre reçoit un grand nombre de larves du troisième stade en vue d'un « épuisement », en quelques heures seulement, de tout ce qui peut être ingéré. Étant donnée la courte durée de l'expérience, on peut admettre que les différences, observées entre les résultats d'analyse chimique de ces deux demi-feuilles, permettent de définir de façons qualitative et quantitative les substances retenues par la larve au cours de la digestion.

Nous avons, dans ce travail, employé plus de 10 000 larves pour épuiser 1 036 demi-feuilles d'orge pesant près de 60 g. Les méthodes, très classiques, d'extraction et d'analyse que nous avons adoptées, ne seront pas décrites ici.

Les résultats, rassemblés dans le tableau ci-dessous, appellent les remarques suivantes :

	Poids initial des feuilles.	Poids restant des feuilles	Quantités retenues par les larves	
			en mg.	en % du poids initial.
Matière fraîche	56 264,00	17 612,00	39 352,00	69,94
» sèche	5 147,70	3 513,40	1 634,30	31,75
Cendres	555,90	389,30	166,60	29,97
Lignine	174,50	162,50	12,00	6,87
Cellulose	783,00	771,40	11,60	1,48
Hemicelluloses	748,40	715,70	32,70	4,37
Fraction éthérosoluble	424,90	334,20	160,70	32,47
Acides organiques	164,90	82,50	82,40	49,98
Azote protéique (N × 6,25)	988,00	412,70	575,30	58,23
» organosoluble (N × 6,25)	524,00	213,10	310,90	59,33
Hexoses + saccharose	99,00	21,60	77,40	78,18
Fructosanes	200,90	145,40	55,50	27,62
Total des substances analysées	4 733,50	3 248,40	1 485,10	31,38
Indéterminé	414,20	265,00	149,20	36,02

1. Le pourcentage de perte de poids, estimé sur feuilles fraîches, est nettement supérieur à celui calculé sur feuilles séchées. Mais, cela ne signifie pas nécessairement que les larves d'*Hydrellia* ingèrent et retiennent au cours de la digestion plus d'eau que de matières sèches. Nous pensons plutôt, en accord d'ailleurs avec les résultats obtenus sur *Phalera bucephala* ([4]) et le Ver à soie ([5]), que l'Insecte placé dans les conditions artificielles du laboratoire, mange généralement un aliment moins hydraté que l'échantillon de feuille pris comme témoin. Ceci provient d'une

dessiccation qui est d'autant plus élevée que la feuille a été plus fortement attaquée.

2. Par la méthode « d'épuisement » adoptée dans ce travail, on peut admettre que ce qui reste correspond à la fraction non utilisable de la feuille. Cela signifie que les diminutions de poids observées peuvent être assimilées aux coefficients d'utilisation digestive déjà établis pour quelques insectes phytophages. Il apparaît alors que les larves d'*Hydrellia*, à mode de vie endophyte, se comportent sensiblement de la même façon que les chenilles de *Malacosoma neustria*, *Aglais urticæ*, *Phalera bucephala* (6), le Criquet pélerin adulte *Schistocerca gregaria* (7), la larve de *Carausius morosus* (8), la chenille de *Bombyx mori* (5) et la larve de *Melanoplus bilituratus* (9).

3. Pour autant qu'on puisse comparer les résultats de dosages effectués selon des méthodes différentes, il apparaît que les diverses espèces d'insectes étudiées utilisent à peu près les mêmes constituants des feuilles selon des taux qui peuvent être quelque peu différents ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

	Sucres %.	Graisses %.	Protides %.	Cendres %.
Malacosoma neustria (6)	76	27	72	28
Aglais urticæ (6)	65	55	63	?
Pieris brassicæ (6)	59	80	93	8
Phalera bucephala (6)	78	63	56	29
Hydrellia griseola	78	32	58	30

4. Contrairement à la feuille de *Corylus avellana* sur laquelle Evans a élevé les chenilles de *Phalera bucephala*, celle d'orge contient des fructosanes dont 27,62 % sont digérés par la larve d'*Hydrellia*. Il est donc possible d'en déduire que celle-ci possède une certaine activité fructosidasique.

5. Les différences, observées dans le dosage des lignine, cellulose et hemicelluloses, entrant dans les limites possibles de l'erreur, il peut être admis que la larve d'*Hydrellia* n'utilise pas ces substances.

6. Enfin, « l'indéterminé » qui représente environ 8 % du poids initial des matières sèches, diminuant dans une proportion de 36 % au cours du transit intestinal, il pourrait être intéressant d'en connaître la nature chimique exacte.

En conclusion, les substances digérées par la larve du troisième stade d'*Hydrellia griseola* se répartissent selon les proportions suivantes, présentées en pour-cent : 56,16 de composés azotés, 10,56 de sels minéraux, 10,18 de lipides, 8,42 de glucides, 5,22 d'acides organiques et 9,46 d'indéterminé. On remarque ainsi que la nutrition de base de ce diptère est surtout de nature azotée.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) P.-P. Grassé, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 56, 1952, p. 545-578.
(2) W. Trager, *in* Roeder (*Nutrition*, p. 350), *Insect physiology*, John Wiley and Sons, New-York.
(3) F. B. Isely et G. Alexander, *Science*, 109, 1949, p. 115-116.
(4) A. C. Evans, *Proc. Roy. Ent. Soc. Lond.*, (A), 14, 1939, p. 25-30.
(5) J. M. Legay, *Ann. Épiphyties*, numéro hors série, 1957.
(6) A. C. Evans, *Trans. Roy. Ent. Soc. Lond.*, 89, 1939, p. 13-22.
(7) R. Chauvin, *Bull. Soc. Entomol. Fr.*, 49, 1946, p. 24-29.
(8) M. Lafon, *Ann. Nutr. et Aliment.*, 5, 1951, p. 485-504.
(9) D. S. Smith, *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 52, 1959, p. 674-680.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise*
et *Station Centrale de Zoologie agricole, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

PARASITOLOGIE. — Periplaneta americana, *nouvel hôte expérimental d'*Hymenolepis nana *variété* fraterna. Note (*) de M. **Raymond Cavier** et Mme **Nicole Léger**, présentée par M. René Fabre.

Les auteurs ont réussi à infester, par *Hymenolepis nana* var. *fraterna*, des blattes américaines normalement résistantes à l'infestation, par l'introduction directe dans la cavité générale de l'insecte, d'embryons hexacanthes libres obtenus par éclosion *in vitro* d'œufs du Cestode. Ils ont obtenu, de cette façon, des cysticercoïdes vivants, de grande taille mais présentant certaines anomalies de développement.

Le cycle évolutif d *Hymenolepis nana* var. *fraterna* peut comporter le passage chez un hôte intermédiaire, un insecte, chez lequel le parasite se trouve à l'état de cysticercoïde, dans la cavité générale. Les hôtes naturels jusqu'ici connus appartiennent à deux ordres, d'une part divers Aphaniptères, d'autre part trois Coléoptères : *Tenebrio molitor*, *Tenebrio obscurus*, *Tribolium confusum*. Étudiant la possibilité d'infester expérimentalement divers insectes, Schiller [1] échoua lorsqu'il tenta de parasiter la Blatte américaine, *Periplaneta americana*, à laquelle il faisait ingérer des œufs *d'Hymenolepis nana*.

Nous inspirant d'un travail de Marietta Voge [2] sur la larve de *Tenebrio molitor*, nous avons réussi à infester ces mêmes blattes en introduisant par effraction les embryons d'*Hymenolepis* dans la cavité générale de l'insecte.

Les exemplaires adultes d'*Hymenolepis nana* sont obtenus par autopsie de souris parasitées et ouverture des dernières portions de l'iléon. Les vers prélevés sont broyés au mortier avec quelques millilitres de liquide de Ringer. Le broyat obtenu est agité pendant 5 mn avec des billes de verre : cette opération a pour but de briser la coque externe de l'œuf. On ajoute alors un volume égal de la solution suivante :

Liquide de Ringer.............	10 ml
Trypsine......................	27 000 u.
α-amylase.....................	250 mg

Le tout est abandonné 1 h 30 mn à l'étuve à 30°C. A ce moment on observe dans le milieu de nombreux embryons hexacanthes libres. On laisse déposer, on élimine le liquide surnageant et l'on procède à trois lavages par sédimentation dans du liquide de Ringer.

Les embryons remis en suspension dans le même liquide, sont injectés directement dans la cavité générale des blattes. Celles-ci sont placées à l'étuve à 30°C et l'on surveille chaque jour, pendant 6 jours le développement des embryons par dissection dans du sérum physiologique des insectes parasités. Les cysticercoïdes sont présents en grand nombre et très actifs. Toutefois on observe un retard de développement et des anomalies morphologiques. Alors que chez le Ténébrion infesté par voie

buccale le cysticercoïde atteint son complet développement en 4 à 5 jours, ici, nous n'avons pas obtenu au bout de 6 jours l'invagination du rostellum et les crochets n'existaient qu'à l'état d'ébauches.

D'autre part, nous avons observé une réaction très nette de la part de l'hôte se traduisant par l'apparition de dépôts pigmentaires noirs et la formation tout autour de capsules de structure cellulaire.

Des recherches sont actuellement en cours dans lesquelles nous essayons d'appliquer le procédé décrit ci-dessus à d'autres espèces d'insectes.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(2) E. L. SCHILLER, *Exp. Parasitol.*, 8, 1959, p. 91.

(1) M. VOGE et M. GRAIWER, *J. Parasitol.*, 50, 1964, p. 267.

(*Laboratoire de Parasitologie, Faculté de Pharmacie,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

PARASITOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais d'infestation, par des miracidiums de* Schistosoma mansoni, *de tentacules de Planorbes maintenus en culture organotypique en milieu liquide renouvelé.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Benex**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode de culture organotypique en milieu liquide renouvelé, de J. André Thomas adaptée aux tentacules de Planorbes, a permis l'analyse expérimentale d'un problème de Parasitologie : les mécanismes qui président à l'infestation et à l'évolution réussie ou abortive de miracidiums de *S. mansoni* dans les tissus de Planorbes de diverses espèces ou de provenances géographiques différentes. De tels explants en survie ont ainsi permis de mettre en évidence par des méthodes histochimiques des substances à caractère de mucopolysaccharides sécrétées par l'épithélium de surface et responsables des phénomènes d'attraction miracidienne.

La méthode de culture organotypique en milieu liquide renouvelé de J. André Thomas, nous a permis au cours d'expérimentations antérieures de maintenir en survie *in vitro* pendant une durée au moins égale à trois semaines, des tentacules de Planorbes isolés [(1), (2)].

En vue d'une étude comparative de la spécificité hôte-parasite de différentes espèces de Planorbes vis-à-vis de *S. mansoni*, nous avons tenté, dans le présent travail, l'infestation de tels explants par des *miracidiums* fraîchement éclos.

Nous avons réalisé trois séries d'expériences portant sur des individus de souches différentes :

1° Infestation réalisée sur des explants provenant d'une souche hautement réceptive;

2° Infestation de tentacules prélevés sur des Mollusques d'une souche hétérologue;

3° Infestation d'explants issus de Mollusques totalement réfractaires.

Ces essais furent effectués dans chaque série à des périodes successives de la survie.

1. Cas d'un explant prélevé sur un Mollusque de même provenance géographique, hautement réceptif. — *a. Explant jeune* (moins de 4 jours de survie). — La pénétration et le développement s'effectuent de manière tout à fait comparable à ce qui se passe chez le Planorbe entier.

Vers le 4e jour de l'infestation, les masses germinatives apparaissent par division des cellules germinales originales, puis les sporocystes mères évoluent en sporocystes filles dans lesquels peuvent être suivis l'évolution des cellules germinales et l'ébauche de la formation des cercaires. L'évolution se poursuit ainsi jusqu'au stade III, mais s'arrête à ce stade. Nous n'avons jamais pu, jusqu'à ce jour, obtenir l'émission de cercaires à partir de nos explants.

b. Explant plus âgé. — Entre le 4e et le 8e jour de survie, la pénétration est moins fréquente et plus difficile; elle devient exceptionnelle à partir du 10e jour.

2. Cas d'un explant prélevé sur un Mollusque d'une souche hétérologue. — La spécificité de « race » bien connue des épidémiologistes, se retrouve chez les explants. C'est ainsi que, dans un tentacule prélevé sur un Planorbe du Brésil et mis en présence d'un miracidium de *S. mansoni* provenant de Pointe-à-Pitre, la pénétration a lieu mais, dès que la larve tente de poursuivre son développement, une très forte réaction de l'hôte intervient. Il y a formation, par les masses germinatives en dégénérescence, d'une véritable petite tumeur qui sera ensuite résorbée par les tissus de l'hôte. Les figures obtenues dans l'explant sont tout à fait comparables à celles décrites chez le Mollusque entier. Seule la « coque » fibreuse toujours formée autour du parasite en dégénérescence, dans les tissus du Mollusque, est absente dans les tissus de l'explant.

La possibilité de pénétration disparaît encore plus rapidement que dans le cas précédent. Au-delà du 5e jour de survie, la pénétration n'est plus observée.

3. Cas d'un explant prélevé sur un Mollusque réfractaire a la pénétration (*P. corneus*). — Aucune infestation d'explants fraîchement sectionnés (moins de 4 jours) n'a jamais été possible. Chez des tentacules en survie depuis 5 ou 6 jours quelques tentatives de pénétration ont été tentées par les *miracidiums*, mais elles n'ont pas été couronnées de succès.

Attraction parasitaire. — A la lumière de ces faits, nous avons dans une autre série d'expériences, abordé le problème des causes du choix spécifique d'un Mollusque par un *miracidium.* Nous avons ainsi été amenée à faire l'hypothèse de substances présentes dans les tissus du Mollusque et de l'explant, probablement dans l'épithélium de surface, capable d'attirer et de permettre la pénétration du miracidium.

Nous avons mis en évidence à la surface des explants des substances à caractères mucopolysaccharidiques par des techniques histochimiques (P. A. S. Schiff, procédé Mac Manus).

Ces colorations ont révélé en effet sur les tentacules fraîchement sectionnés l'existence d'une bande de coloration rose, caractéristique des polysaccharides, bordant l'épithélium de surface.

Au cours de la survie cette sécrétion disparaît peu à peu, pour être tout à fait nulle au 15e jour.

D'autre part, le traitement des tentacules, fraîchement sectionnés, par une enzyme détruisant spécifiquement les mucopolysaccharides (thiomucase) à des taux de 1,25 U/ml, a fait disparaître cette coloration. Or la disparition de ces substances mucopolysaccharidiques tant au cours de la survie, que par le traitement enzymatique, est corrélative de la

perte du pouvoir d'attraction. De plus, cette disparition est réversible : la reprise des sécrétions après traitement ménagé par l'enzyme entraîne le retour du pouvoir attractif.

(*) Séance du 29 mars 1965.
(1) J. BENEX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 734.
(2) J. BENEX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2193.

(*Laboratoire de Parasitologie, Institut Pasteur,*
25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e
et *Laboratoire de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences,*
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e
et Institut Pasteur.)

PHYSIOLOGIE. — *Apport d'acides gras endogènes dans la lymphe chez le Rat après administration d'un repas contenant des triglycérides mixtes stéarique* ^{14}C-*oléique* ^{3}H. Note (*) de M. **Philippe Boucrot** et Mme **Jacqueline Clément**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Des collectes de lymphe faites toutes les 2 h montrent que les acides oléique et stéarique, à égalité en moles dans les triglycérides du régime, sont absorbés dans un rapport constant et voisin de 4/3. On note un important apport d'acides endogènes, palmitique, linoléique et même oléique et stéarique. Dans les graisses non phosphorées, il y a plus d'oléique endogène que d'oléique marqué, l'oléique étant toujours plus dilué que le stéarique.

La présence d'acides gras d'origine endogène dans les lipides de la lymphe, a été mise en évidence par plusieurs auteurs, soit en comparant les acides gras des lipides de la lymphe à ceux du régime [(1), (2), (3)], soit en mesurant la radioactivité des lipides totaux (4). Cependant, seules des mesures de radioactivité d'acides gras séparés individuellement peuvent permettre une étude directe et complète de cette dilution. Une première recherche de ce type faite par Clément et Mead (5), après isolement des acides gras par chromatographie en phase inversée, avait déjà montré dès 1959 qu'un acide oléique marqué administré à des rats se trouvait lui-même dilué dans la lymphe par de l'acide oléique d'origine endogène. Plus récemment, en 1963, Karmen et coll. (6) et Whyte et coll. (7) font des expériences beaucoup plus précises et plus complètes en récupérant les acides gras après chromatographie en phase gazeuse. Ils administrent par intubation gastrique, sous forme libre, simultanément deux, trois ou quatre acides gras longs marqués au ^{14}C, soit comme traceurs mélangés à des triglycérides, soit dilués par des acides gras libres non marqués. Ces auteurs montrent, sur une lymphe recueillie pendant 24 h, que chaque acide gras marqué est dilué en proportion variable dans les lipides neutres. Cette dilution paraît se faire en fonction inverse de la quantité de l'acide gras absorbé.

Nous avons effectué des expériences du type de celles de Karmen et coll. en utilisant les mêmes techniques de récupération et de dosage des acides gras, mais sur des échantillons de lymphe prélevés successivement dans le temps et en donnant au Rat les acides gras, non plus à l'état de traceur, mais en quantité notable et sous forme de triglycérides mixtes inclus dans un repas test. Nous pensons de cette manière pouvoir suivre dans le temps, d'une part l'absorption de deux acides différents répartis d'une manière égale entre les trois positions du glycéride administré, et d'autre part, l'apport d'acides gras endogènes.

L'expérience est conduite de la façon suivante : on pratique la fistulation du canal thoracique lymphatique chez un Rat qui a reçu 2 h aupa-

ravant, 200 mg de triglycérides mixtes non marqués « stéarique-oléique » (1/1 en moles), mixtes, incorporés à 1 g de mie de pain à laquelle on ajoute 1 g de saccharose; 24 h plus tard, le Rat reçoit le même repas, mais radioactif cette fois. Les acides gras qui constituent ces triglycérides sont des acides stéarique 1-^{14}C et oléique 9-10 ^{3}H purifiés par chromatographie en phase gazeuse préparative et dilués par des acides stéarique et oléique inactifs, purs à 99 %. Nous nous sommes assurés, par action de la lipase pancréatique, que l'oléique et le stéarique de ces triglycérides mixtes étaient répartis également entre les trois positions du glycérol. La lymphe est recueillie toutes les 2 h jusqu'au temps 10 h après le repas, puis en deux collectes, l'une entre 10 et 14 h, l'autre entre 14 et 24 h. On sépare sur colonne d'acide silicique-supercel, les phospholipides (PL) des lipides non phosphorés (NPL). Après saponification, les acides gras sont pesés puis séparés par chromatographie gaz-liquide, ce qui permet de calculer les quantités de chacun d'eux. En outre, les acides oléique, stéarique ainsi que le palmitique sont collectés individuellement ([8]) à la sortie de la colonne pour déterminer leur activité spécifique.

Nous nous sommes assurés, par des procédés de comptage appropriés, que les acides stéarique et oléique de la lymphe étaient exclusivement marqués au carbone 14 et au tritium et nous avons vérifié par ailleurs qu'il n'y avait pas passage notable d'activité sur d'autres acides gras [ce résultat est en parfait accord avec un travail antérieur ([9])]. Dans ces conditions, la comparaison des activités spécifiques des deux acides gras marqués dans la lymphe à celles des mêmes acides gras du régime, permet de connaître pour chacun d'eux la part endogène et exogène.

Résultats. — On voit (tableau I). que le maximum d'absorption dans les NPL et les PL se situe entre 4 et 6 h (fraction III) aussi bien pour l'acide oléique que pour l'acide stéarique. Après 10 h, il n'y a plus qu'une très faible absorption.

a. Dans les NPL, on trouve d'une façon générale, toujours plus d'oléique que de stéarique marqués. Ces deux acides sont dans un rapport approximatif de 4/3 dans toutes les fractions recueillies, c'est-à-dire que l'absorption de l'oléique et du stéarique se fait dans la même proportion tout au long de l'expérience. On note une dilution considérable de ces acides (53 % entre 4 et 6 h). Le fait qu'on trouve des quantités d'acides gras beaucoup plus importantes dans les premières collectes que dans les dernières, permet d'affirmer qu'il s'agit d'un véritable apport d'acides d'origine endogène qui se produit au moment de l'absorption des acides gras du régime. Cette dilution considérable est réalisée à la fois par des acides gras de nature différente : principalement palmitique et linoléique, et par les acides de même nature que les acides marqués administrés. L'apport d'acides endogènes est maximal au moment où l'absorption des acides gras du régime est la plus forte. On trouve à peu près autant de palmitique, de linoléique et d'oléique endogènes qu'il y a d'oléique

TABLEAU I.

Acides gras endogènes et exogènes des lipides de la lymphe (en mg).

	Lipides non phosphorés.							Phospholipides.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
AGT (*)	26,7	31,4	38,2	31,9	30,4	22,4	7,4	4,2	5	5,5	5,2	5,1	3,5	1,2
Exogènes :														
C 18:0	3,5	4,8	5,1	3,6	1,7	2,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,04
C 18:1	4,4	6	7,1	5	2,4	3,6	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,04
Endogènes :														
C 18:0	4,2	2	1,8	1,8	2,2	1,3	0,5	1	1	1	0,7	0,7	0,7	0,16
C 18:1	6,2	7,2	8,5	6,4	7,1	4,7	1,8	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,3	0,08
C 14	0,2	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,02
C 16	5,9	6,6	6,5	7,1	8	4,1	1,5	1,6	1,8	2,2	1,7	1,6	1,5	0,3
C 16:1	0,6	0,8	0,8	0,9	1,2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,04
C 18:2	1,7	3	7,8	6,6	7,3	5,5	2	0,4	1	1	1,6	1,6	0,5	0,4
C 18:3	–	0,6	0,1	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C 20:4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,3	–	0,08
AG (**) saturés	13,9	13,8	13,9	12,9	12,4	8,1	2,6	2,9	3,1	3,6	2,7	2,6	2,5	0,52
AG insaturés	12,9	17,6	24,3	19	18	14,3	4,8	1,3	1,9	1,9	2,5	2,5	1	0,64

(*) AGT, acides gras totaux; (**) AG, acides gras.

Les fractions I, II, III, IV et V sont des collectes consécutives de 2 h chacune.

Les fractions VI et VII sont des collectes effectuées entre 10 et 14 h et entre 14 et 24 h respectivement; pour ces deux dernières fractions, les chiffres indiqués sont les moyennes des valeurs rapportées à une durée de 2 h.

provenant du régime. Si l'on compare les différents échantillons, l'apport de palmitique varie peu au cours de l'expérience, tandis que celui du linoléique passe par un maximum qui coïncide avec le maximum d'absorption des acides du régime. Fait extrêmement curieux, les quantités d'acide oléique d'origine endogène sont toujours supérieures à celles de l'oléique exogène. Il n'en est pas de même pour l'acide stéarique, pour lequel on trouve moins d'endogène que d'exogène.

b. Les PL sont en quantités évidemment plus faibles que les NPL. Ils incorporent légèrement plus de stéarique radioactif que d'oléique radioactif, mais les taux d'incorporation de l'un et l'autre acide sont assez constants tout au long de l'expérience et relativement faibles (ces acides représentent ensemble 10 % environ des acides gras totaux des PL). La proportion des divers acides gras endogènes est aussi très constante dans tous les échantillons, et si l'on considère le stéarique et l'oléique, la proportion d'acide exogène par rapport à l'acide endogène est faible surtout en ce qui concerne le stéarique; le stéarique exogène se trouve ainsi beaucoup plus dilué que l'oléique, contrairement à ce qu'on observe dans les NPL.

Nos résultats montrent donc à l'appui de ceux de Karmen et coll. [(6), (7)] l'importance de l'apport d'acides gras endogènes dans la lymphe. L'utilisation, dans nos expériences, d'un triglycéride comportant seulement

deux acides gras, mais marqués différemment, permet de préciser la nature et la proportion des divers acides qui les diluent.

Nous terminerons en soulignant la constance remarquable des quantités totales d'acides saturés dans les NPL des divers échantillons collectés jusqu'à la 10e heure. Cette constance se trouve d'ailleurs réalisée par des équilibres différents entre les divers acides saturés. Ce phénomène, ainsi que tous les apports d'acides gras endogènes observés, doit traduire certaines exigences de composition et de structure au moment de la resynthèse des molécules de triglycérides. C'est un point que nous nous efforcerons de préciser en administrant d'autres types de triglycérides marqués.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. H. Bragdon et A. Karmen, *J. Lipid Res.*, 1, 1960, p. 167.
(2) H. J. Kayden, A. Karmen et A. E. Dumont, *J. Clin. Invest.*, 42, 1963, p. 1373.
(3) E. Courel et J. Clément, *Arch. Sc. Physiol.*, 18, 1964, p. 419.
(4) B. Borgström, *Acta Physiol. Scand.*, 25, 1952, p. 291.
(5) G. E. Clément et J. F. Mead, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 285.
(6) A. Karmen, M. Whyte et D. W. S. Goodman, *J. Lipid. Res.*, 4, 1963, p. 312.
(7) M. Whyte, A. Karmen et D. W. S. Goodman, *J. Lipid. Res.*, 4, 1963, p. 322.
(8) J. Bézard, Ph. Boucrot et G. Clément, *J. Chromat.*, 14, 1964, p. 368.
(9) Ph. Boucrot et J. Clément, *Arch. Sc. Physiol.* (à paraître).

(*Laboratoire de Physiologie animale et de la Nutrition, Faculté des Sciences, boul. Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du noyau infundibulaire et de l'éminence médiane du Cobaye par la technique de triple imprégnation de Golgi.* Note (*) de M. **Gérard Lefranc**, présentée par M. Robert Courrier.

La technique de triple imprégnation de Golgi est une technique de choix pour l'étude des cellules du noyau infundibulaire et des axones qu'elles envoient, par le tractus tuberohypophysaire, vers les capillaires du plexus porte primaire de l'infundibulum. Ces axones après un trajet antéropostérieur de longueur variable se disposent, semble-t-il, selon un plan frontal puis, à travers la zone marginale, en direction radiaire; ils se terminent par des extrémités renflées, entre les éléments névrogliques, au contact des anses infundibulaires courtes ou des vaisseaux du plexus intercalaire.

Dans le cadre des recherches neurohistologiques que nous consacrons à l'hypothalamus, nous avons étudié chez le Cobaye, par la technique de triple imprégnation de Golgi, le noyau infundibulaire et le devenir des fibres qu'il envoie dans l'éminence médiane. Encore appelé *nucleus tuberis infundibularis*, le noyau infundibulaire ([1]) est inclu par certains auteurs [([2]), ([3]), ([4])] dans le noyau périventriculaire postérieur, dont il formerait la partie ventrale; d'autres [([5]), ([6]), ([7])], le désignent sous le nom de *nucleus périventricularis arcuatus* ou de *nucleus arcuatus* ([8]), mais ce terme a prêté à confusion et nous lui préférons celui de noyau infundibulaire qui implique une délimitation topographique relativement précise.

Matériel et techniques d'étude. — Les cerveaux de 20 cobayes âgés de quelques heures à quelques mois, ont été traités conformément à la technique de triple imprégnation de Golgi ([9]) et débités en coupes sériées de 90 à 100 μ d'épaisseur, selon des incidences frontales, sagittales, horizontales ou obliques en bas et en arrière. La technique triple de Golgi nous paraît supérieure à toute autre pour obtenir de fortes imprégnations des corps cellulaires et de leurs prolongements surtout axoniques, dans la région particulièrement peu argyrophile qu'est l'éminence médiane Cependant, elle ne permet pas toujours avec certaines incidences de coupe un repérage facile, et nous avons dû quelques fois recourir, sur d'autres cerveaux, à des imprégnations en technique de Cajal, de Jabonero, ou à des colorations de Gomori.

Résultats. — Les cellules du noyau infundibulaire peuvent se distinguer assez aisément de celles de la substance grise périventriculaire ([10]) grâce à leur groupement et à leur plus grande taille, bien qu'il s'agisse de cellules aux proportions réduites. Ce sont souvent des éléments fusiformes (*pl.* I et *pl.* II, *fig.* 1 et 2) donnant naissance à deux dendrites oppositopolaires relativement courtes ou à deux troncs dendritiques épais se divisant rapidement en deux branches; l'axone émerge du cytone ou d'une dendrite. Il est aussi des cellules de forme stellaire donnant des dendrites plus longues

au nombre de trois ou quatre et ne se divisant généralement pas; l'axone naît du corps cellulaire. La disposition des cellules et la direction prise par les prolongements semblent fonction, en partie au moins, de la région considérée; le grand axe des cellules est le plus souvent parallèle à celui de la paroi infundibulaire qu'elles occupent, mais il peut être oblique ou perpendiculaire; lorsqu'une cellule est située à proximité du tractus hypothalamo-hypophysaire, les dendrites se dirigent très souvent vers lui, arrivent à son contact et, tout en restant marginales, le remontent sur une assez longue distance ou, plus rarement, le descendent; certaines dendrites abordant le tractus supraopticohypophysaire presque perpendiculairement semblent se terminer très vite ensuite. Lorsque les neurones sont situés plus loin du tractus, les dendrites ne semblent plus avoir d'orientation préférentielle autre que celle de l'axe infundibulaire. Les axones ont un diamètre réduit, à peu près constant jusqu'à une certaine distance du cytone, puis, après avoir décrit souvent quelques coudes, ils deviennent rectilignes et moniliformes; de pareils variations de calibre étant souvent visibles avec d'autres techniques, nos images doivent traduire au moins partiellement la réalité, mais il est difficile de faire la part de ce qui pourrait être dû à des artefacts. De façon à déterminer la direction prise le plus fréquemment par les axones, nous avons compté sur 100 cellules ceux qui descendent et s'incorporent au tractus tubérohypophysaire et ceux qui

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

Cellules du noyau infundibulaire, région antérieure. Les cellules en pointillé ont été légèrement déplacées, celle de gauche étant plus rostrale, celle de droite plus caudale. *a*, axone; RI, recessus infundibulaire; TSOH, tractus supraoptico-hypophysaire; ZIE, zône infundibulaire externe (dessin à la chambre claire).

Planche II.

Fig. 1. — Cellule du noyau infundibulaire, région latérale. Une dendrite épaisse est dirigée dorsalement; l'axone (flèches), fin et moniliforme, descend vers l'éminence médiane.

Fig. 2. — Cellule du noyau infundibulaire, région antérieure. Une dendrite est dirigée verticalement; l'axone (flèche), d'abord régulier, devient moniliforme et s'incorpore au tractus tubérohypophysaire.

Fig. 3. — Dans la zone infundibulaire externe des fibres fines du tractus tubérohypophysaire viennent par des pieds terminaux (flèche) au contact d'une anse intra-infundibulaire courte. *En haut*, quelques fibres du tractus supraopticohypophysaire à la limite de la zone infundibulaire interne.

Fig. 4. — Coupe frontale de l'éminence médiane. La zone d'entrée et la lèvre dorsale sont surtout occupées par le tractus supraopticohypophysaire. Dans la lèvre ventrale, au voisinage de la *pars tuberalis* (PT), la zone infundibulaire externe est occupée par une multitude de fibres du tractus tubérohypophysaire. La région entourée d'un cercle a été dessinée à la chambre claire (*pl.* III).

Fig. 5. — Dans la zone infundibulaire externe (ZIE) de la lèvre ventrale, la zone marginale (ZM) est occupée par les portions radiaires des fibres du tractus tubérohypophysaire; les extrémités parfois complexes (flèches) de ces fibres sont au contact des vaisseaux du plexus.

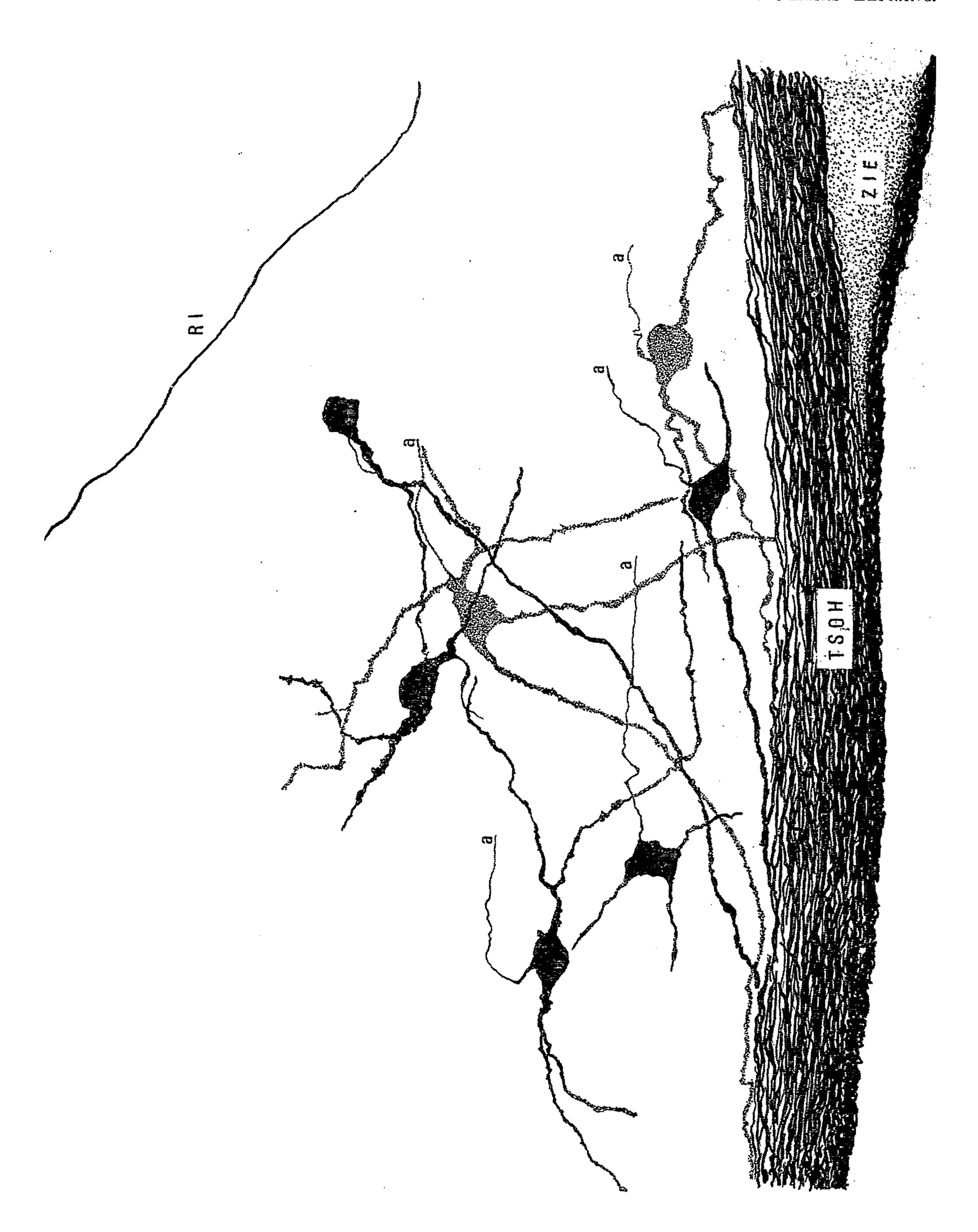
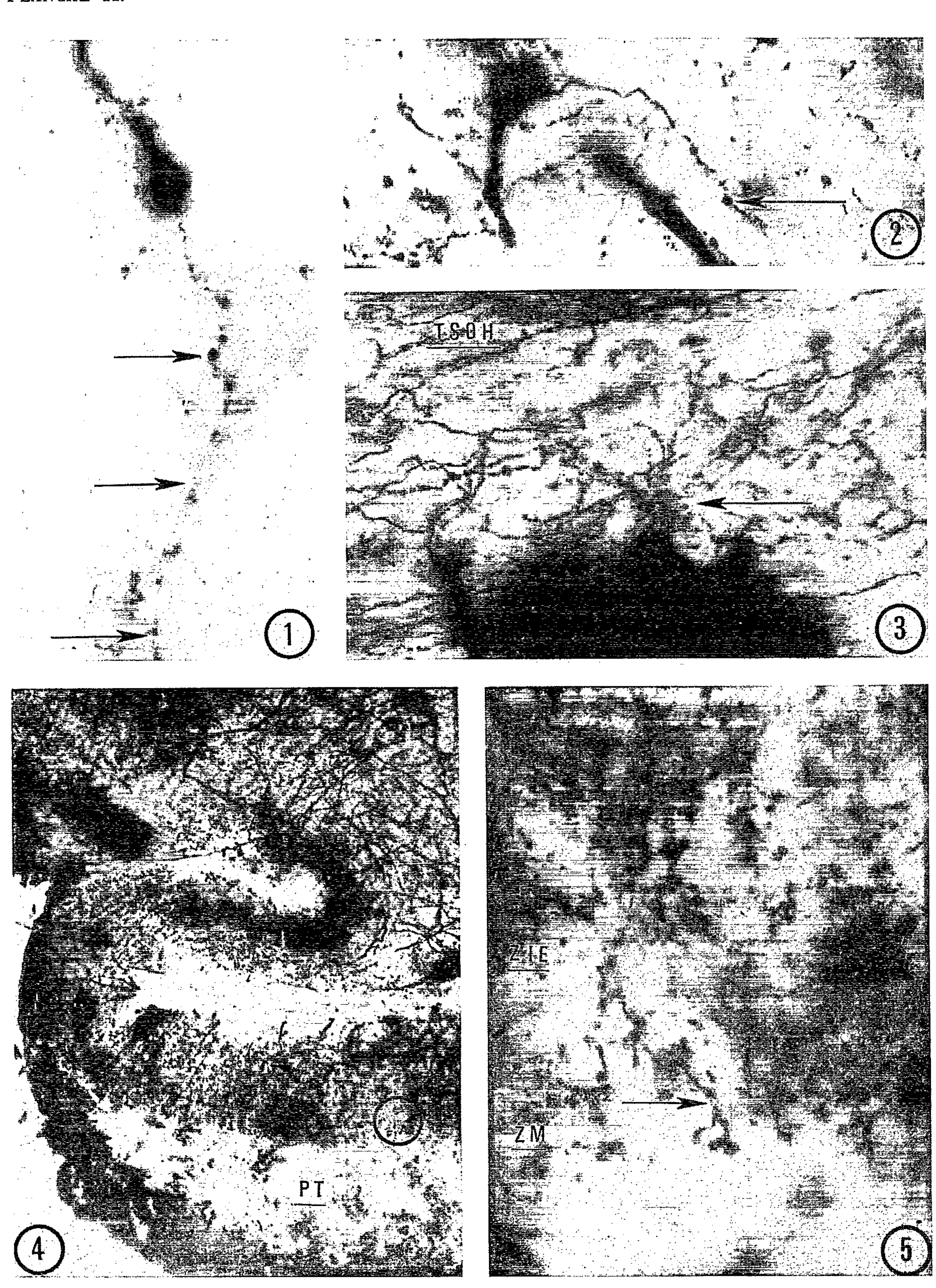

RI
a
a
a
a
a
ZIE

PLANCHE II.




1
2
3
4
5

PLANCHE IV.

TSOH

ZIE

ZM

Planche III.

Coupe frontale. — Dessin à la chambre claire de la portion infundibulum entourée d'un cercle (*pl.* II, *fig.* 4). (1), tractus supraopticohypophysaire; (2), zone infundibulaire externe occupée par les fibres fines du tractus tubérohypophysaire; après un trajet frontal, celles-ci se dispersent radiairement dans la zone marginale (3). Les fibres donnent de nombreux pieds terminaux au contact des capillaires intercalaires (4). (5), *Pars tuberalis*. Noter *à gauche* la présence d'un prolongement névroglique entre les extrémités pénicillées duquel viennent se terminer des fibres nerveuses.

Planche IV.

En haut : Dessin à la chambre claire d'un capillaire intra-infundibulaire court recevant les terminaisons de nombreuses fibres du tractus tubérohypophysaire et d'une fibre plus épaisse (flèche) du tractus supraopticohypophysaire.

En bas : Dessin à la chambre claire des extrémités névrogliques pénicillées. L'élément dessiné en pointillés n'est pas dans le même plan optique. TSOH, tractus supraoptico-hypophysaire; ZIE, zone infundibulaire externe; ZM, zone marginale.

se dirigent différemment; pour 89 axones se rendant vers l'éminence médiane, 11 se dirigent dorsalement ou latéralement. Ces résultats, ceux de précédents travaux [(11), (12), (13)] et les données de la littérature [(14), (15), (16)] nous incitent donc à penser que la plupart des cellules du noyau infundibulaire contribuent à la formation du tractus tubérohypophysaire dont elles fournissent le principal contingent.

Dans l'éminence médiane nous avons étudié les constituants classiques (*pl.* II, *fig.* 4) et confirmé quelques notions reposant jusque-là sur des données fragmentaires. Le faisceau supraopticohypophysaire apparaît constitué de fibres lisses (*pl.* I) ou en grains de chapelet (*pl.* III et IV; *pl.* II, *fig.* 3); certaines fibres peuvent gagner la zone infundibulaire externe et s'y terminer au niveau d'une anse intra-infundibulaire (*pl.* IV), mais d'une manière générale les éléments de ce tractus contournent les vaisseaux intra-infundibulaires. Le tractus tubérohypophysaire (17) apparaît constitué de fibres sinueuses, d'aspect nodulaire (*pl.* II, *fig.* 3 et 4; *pl.* III); il occupe la zone infundibulaire externe. Les images obtenues par cette technique viennent justifier la distinction que nous avions proposée antérieurement (11) de zone palissadique interne et externe ou plus simplement, dans la zone infundibulaire externe (ou palissadique) d'une zone marginale. On voit en effet nettement les fibres du tractus tubérohypophysaire changer de direction en des points variables et devenir radiaires, la zone marginale ne comprenant à peu près que les portions radiaires (*pl.* III). Ce changement de direction déjà signalé pour des participations à des gaines péricapillaires (18) nous avait paru très général [(11), (12)] puisque de nombreuses fibres viennent se terminer au contact du plexus intercalaire. En microscopie électronique [(19), (20)] et en microscopie optique par la technique de Rasmussen (21), de nombreux pieds terminaux avaient été décrits au contact des vaisseaux intercalaires; mais les techniques neurofibrillaires ne montrant que peu de terminaisons

de fibres du tractus tubérohypophysaire, les résultats n'étaient pas facilement conciliables. La technique de Golgi permet d'observer à la fois de multiples pieds terminaux et la plupart des fibres auxquelles ils appartiennent (*pl.* II, *fig.* 3 et 5; *pl.* III et IV, en haut). Nous avons pu également obtenir dans certaines régions des imprégnations névrogliques et nos observations concernent surtout les extrémités pénicillées de la zone marginale. Les prolongements névrogliques forment dans cette zone des pinceaux de fibres apparaissant en technique de Golgi, soit moniliformes (*pl.* IV, en bas), soit lisses (*pl.* III) et se terminant par des renflements un peu plus volumineux que les pieds terminaux nerveux. Entre les éléments pénicillés névrogliques, on peut voir des fibres nerveuses venir au contact des vaisseaux intercalaires.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) H. Spatz, R. Diepen et V. Gaupp, *Dtsch Z. Nervenheilk*, 159, 1948, p. 229-268.
(2) E. S. Gurdjian, *J. Comp. Neurol.*, 43, 1927, p. 1-114.
(3) D. Mc K. Rioch, *J. Comp. Neurol.*, 49, 1929, p. 119.
(4) J. W. Papez et J. R. Aronson, *Arch. Neurol. Psychiat.* (Chicago), 32, 1934, p. 1-26.
(5) W. J. S. Krieg, *J. Comp. Neurol.*, 55, 1932, p. 19-89.
(6) R. L. Crough, *J. Comp. Neurol.*, 59, 1934, p. 431-481.
(7) D. Mc K. Rioch, G. B. Wislocki et J. L. O' Leary, *Res. Publ. Ass. nerv. ment. Dis.*, 20, 1940, p. 3-30.
(8) J. Dankmeijer et W. J. H. Nauta, *Act. Neerl. Morph. norm. et path.*, 5, 1945, p. 363.
(9) F. Valverde, *J. Comp. Neurol.*, 116, 1961, p. 71-99.
(10) G. Lefranc, *C. R. Soc. Biol.*, Lille, 1964, séance du 20 novembre (à paraître).
(11) G. Lefranc, *Thèse Méd.*, Alger, 1961.
(12) G. Lefranc et J. Barry, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1623-1625.
(13) J. Barry et G. Lefranc, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1037-1040.
(14) G. E. Roussy et M. Mosinger, *Rev. Neurol.*, 41, 1934, p. 848-887.
(15) D. Lenys, *Thèse Méd.*, Nancy, 1962.
(16) J. Szentagothai, B. Flerko, B. Mess et B. Halasz, *Hypothalamic control of the anterior pituitary*, Publ. house of the Hungarian Acad. of Sc., 1962, Budapest.
(17) E. Vasquez-Lopez, *J. Endocr.*, 6, 1949, p. 158-168.
(18) J. Barry, *Arch. Anat. Histol. Embryol.*, 43, 1960, p. 185-194.
(19) J. Barry et G. Cotte, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2054-2055.
(20) M. Mazzuca, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1633.
(21) J. Barry, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2247-2249.

(Laboratoire d'Histologie II, Faculté de Médecine, place de Verdun, Lille, Nord.)

BIOLOGIE. — *Sur la régénération antérieure chez le Némertien* Tetrastemma vittatum (*Bürg.*). Note (*) de M. **Henri Sandoz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les facultés de régénération de *Tetrastemma vittatum* sont plus réduites que celles des Linéides. Le rhynchodæum est régénéré à partir d'un amas mésenchymateux et se met en rapport secondairement avec l'œsophage, la trompe, puis l'épiderme. La régénération d'un organe sensoriel cérébral peut résulter de l'union secondaire d'une invagination épidermique nouvelle avec la portion restante activée de l'organe ancien.

Tetrastemma vittatum, petit Némertien armé commun dans la vase du Vieux Port de Marseille, possède un orifice antérieur terminal commun à l'œsophage et à la trompe. Ses organes sensoriels cérébraux sont situés à l'extrémité antérieure des ganglions cérébroïdes qui sont visibles par transparence. Les facultés de régénération de cette espèce sont réduites par rapport à celles des Linéides les plus aptes à la régénération. Elles se bornent à la restitution de la partie antérieure du corps avec les deux paires d'yeux après une section transversale passant immédiatement derrière les yeux et respectant le cerveau dans sa totalité et probablement une portion des organes sensoriels cérébraux. Après ablation d'une moitié droite ou gauche de la tête, les facultés de régénération sont limitées au même niveau transversal. Quant aux ablations de l'extrémité postérieure, elles ne semblent même pas provoquer de remaniement par morphallaxie.

J'ai étudié les processus histologiques de la régénération antérieure après section transversale derrière les yeux postérieurs. L'opération conservait intégralement la trompe et son rhynchocœle ou bien comportait l'extirpation complète ou l'élimination de la partie antérieure de la trompe dévaginée.

Après la cicatrisation épidermique, le premier indice de régénération est la constitution d'un massif de cellules mésenchymateuses basophiles à gros nucléole. Ces éléments dérivent essentiellement du mésenchyme préexistant et de la dédifférenciation des couches musculaires; mais l'épithélium de la paroi interne de la trompe et le revêtement du rhynchocœle peuvent également participer à leur formation.

Ce massif mésenchymateux, où l'on observe des mitoses, se creuse bientôt d'une cavité et prend l'aspect d'une vésicule épithéliale à paroi basophile. De nombreux filets nerveux émanant du cerveau paraissent jouer un rôle dans l'activation cellulaire. La destinée ultérieure de cette vésicule montre qu'elle représente l'ébauche du rhynchodæum ou, plutôt, du vestibule commun au tube digestif et à la trompe.

Lorsque la trompe a été partiellement extirpée, on observe la constitution, au niveau de son ancien point d'attache antérieur, d'un bourgeon de régénération qui est indépendant de l'amas mésenchymateux précédent.

Ce bourgeon, d'abord plein, se développe d'avant en arrière dans l'ancien rhynchocœle et se creusera secondairement d'une cavité bordée par un épithélium. La présence d'un fragment de trompe ancienne dans le rynchocœle n'empêche pas la constitution de ce bourgeon de régénération de la trompe. Il est possible que ce bourgeon puisse se mettre secondairement en rapport avec le reste de l'ancienne trompe, comme Gontcharoff (1) l'a constaté chez *Eunemertes echinoderma*.

L'œsophage ancien, qui s'est refermé en cul de sac, s'étend vers l'avant et arrive au contact de la vésicule rhynchodæale. L'abouchement entre les deux organes semble résulter d'un accolement entre les deux épithéliums suivi de leur résorption dans la région de contact. De son côté, la cavité de la trompe régénérée, ou celle de la trompe ancienne lorsqu'elle a été conservée, se met en rapport avec le rhynchodæum. C'est seulement après l'établissement de ces relations, vers le 10e jour, que le rhynchodæum acquiert une ouverture extérieure, grâce à une petite invagination épidermique.

Ainsi, le rhynchodæum, organe épithélial d'origine ectodermique dans le développement, est régénéré à partir d'éléments d'aspect mésenchymateux. Si l'ectoderme ancien régénère uniquement des dérivés d'origine ectodermique, le mésoderme intervient dans la restitution d'organes d'origine ectodermique. L'histogenèse régénératrice ne respecte pas la spécificité des feuillets. Des faits de ce genre, conduisant à admettre l'existence chez les Némertiens d'une catégorie de cellules mésenchymateuses totipotentes, ont déjà été signalés dans la régénération chez les Linéides, où Coe a décrit, par exemple, la régénération d'une partie de la trompe à partir d'un blastème mésenchymateux.

J'ai étudié par ailleurs la régénération des organes sensoriels cérébraux, qui sont, dans le développement normal, des invaginations épidermiques. Lorsqu'une portion de l'organe subsiste, elle se referme en une vésicule épithéliale, dont la paroi s'active dans sa partie distale. Une invagination épidermique se développe en regard d'elle et les deux ébauches, la nouvelle et le reste d'organe ancien, s'accolent secondairement et se fusionnent par résorption des deux épithéliums accolés pour reconstituer l'organe définitif.

Ce remarquable processus rappelle celui qui a été observé par Gontcharoff dans la régénération de la trompe d'*Eunemertes* incomplètement extirpée. Il équivaut à la fusion en un champ unique de deux champs morphogénétiques de mêmes compétences : chacune des deux ébauches est capable de produire un organe complet, mais elle subit de la part de sa partenaire une influence inhibitrice qui restreint ses prestations effectives.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) M. Gontcharoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 246.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, place Victor Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

BIOLOGIE. — *Conditions déterminant la production de l'épiphragme chez les Gastéropodes Hélicellinés.* Note (*) de Mme **Annie Bonavita**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Helicella arenosa* Ziegler et *Helicella apicina* Lamarck, l'aptitude à la formation de l'épiphragme est plus marquée l'été que l'hiver. *H. arenosa* réagit plus facilement à la dessiccation brutale ou ménagée aux températures extrêmes qu'aux températures moyennes. *H. apicina* réagit plus facilement aux basses températures en hiver et aux températures élevées en été.

Parmi les 20 espèces d'Hélicelles que j'ai récoltées en Provence, trois seulement sont capables de former un véritable épiphragme opaque : *Helicella apicina* Lamarck, espèce méditerranéenne bisanuelle se reproduisant au printemps; *Helicella arenosa* Ziegler, espèce importée et localisée, également bisannuelle mais se reproduisant à l'automne; *Helicella unifasciata* Poiret.

Dans les conditions naturelles, l'épiphragme s'observe durant les mois d'été et exceptionnellement durant l'hiver, durant les périodes d'inactivité toujours temporaires, en été comme en hiver, *H. apicina* s'enterre tandis que *H. arenosa* se trouve en été perché sur les hautes herbes et en hiver sur le sol.

Au laboratoire, les individus d'été ou d'hiver de *H. arenosa* ou de *H. apicina* placés en atmosphère saturée d'humidité et soumis à des températures élevées ou basses ne forment que très exceptionnellement un épiphragme. Les individus d'été épiphragmés perdent leur épiphragme en atmosphère saturée et demeurent actifs quelle que soit la température. La dessiccation semble donc jouer un rôle primordial dans la formation de l'épiphragme.

J'ai soumis les individus récoltés, soit en hiver, soit en été à une dessiccation brutale ou progressive à différentes températures.

1. *Expériences sur* H. arenosa. — Des exemplaires adultes d'*H. arenosa* d'hiver soumis à une dessiccation graduelle (diminution de 10 % du taux d'humidité relative tous les 4 jours) ne montrent qu'une faible tendance à la formation d'un épiphragme, cependant plus marquée aux températures extrêmes (30 et 5°C) qu'aux températures moyennes (10°C).

Des exemplaires d'été de *H. arenosa* soumis à une dessiccation brutale à 20 ou 30°C forment leur épiphragme en 2 jours. A 5°C, l'épiphragme apparaît au bout de 10 jours et à 10°C au bout de 35 jours seulement. Les expériences de dessiccation ménagée sur *H. arenosa*, l'été, montrent également une réaction plus facile aux températures extrêmes qu'aux températures moyennes.

Chez *H. arenosa*, la tendance à la formation d'un épiphragme est relativement plus marquée en été qu'en hiver; mais l'influence des diverses températures s'exerce dans le même sens toute l'année. Par cette sensibilité aux températures extrêmes, *H. arenosa* se rapproche d'*Eobania vermiculata* Müller type, qui vit dans les mêmes biotopes (1). Mais, dans

cette dernière espèce, la formation de l'épiphragme est plus facile en hiver qu'en été. De plus, *E. vermiculata* peut former un épiphragme en atmosphère saturée d'humidité sous la seule action de la température. Les conditions d'humidité semblent donc avoir par rapport aux conditions de température une importance plus grande chez *H. arenosa* que chez *E. vermiculata.*

2. *Expériences sur* H. apicina. — Les réactions de *H. apicina* sont nettement opposées selon qu'on s'adresse à des individus d'été ou des individus d'hiver. Chez les premiers, la formation de l'épiphragme est d'autant plus facile que la température est plus élevée. *H. apicina* réagit à la dessication de façon analogue à *Eobania vermiculata* de Camargue ([2]). Mais, alors que cette dernière espèce conserve ce type de comportement en toute saison, *H. apicina,* en hiver, forme au contraire son épiphragme d'autant plus facilement que la température est plus basse. Toutefois, cet épiphragme d'hiver offre une structure un peu particulière. *H. apicina,* en hiver, réagit de façon analogue à *Helix aspersa* Müller ([1]). Mais là encore, le facteur humidité est plus important chez l'Hélicelliné que chez *H. aspersa* dont les individus d'hiver s'épiphragment sous l'influence d'un abaissement de température même en atmosphère saturée.

Ainsi, la production de l'épiphragme dans les deux espèces étudiées est en premier lieu sous la dépendance de condition internes. Elle est plus facile l'été que l'hiver, exige une dessiccation moins forte. Cette périodicité saisonnière paraît indépendante du cycle génital, puisque les individus immatures réagissent de la même façon. Seul parmi les Hélicinés, *E. vermiculata* de Camargue réagit plus facilement en été qu'en hiver. Cet Héliciné est aussi le seul qui exige d'abord un abaissement de l'état hygrométrique.

En ce qui concerne les réactions à différentes combinaisons des facteurs température et humidité, les deux espèces réagissent selon des types différents déjà observés chez les Hélicinés ([1]). *H. arenosa* se comporte comme *E. vermiculata* type; chez *H. apicina* les réactions aux basses températures et aux températures élevées, qui existent toutes deux simultanément chez *H. arenosa,* semblent alterner au rythme des saisons chez *H. apicina.*

Mais les deux Hélicellinés se distinguent de tous les Hélicidés étudiés (sauf *E. vermiculata* de Camargue) :

1° par l'importance primordiale du facteur humidité; l'épiphragme ne peut être produit en atmosphère saturée d'humidité;

2° par le fait que l'épiphragme est obtenu plus facilement en été qu'en hiver.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) D. Bonavita, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3101.

([2]) D. Bonavita, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 88, n°s 5-6, 1963, p. 644-650.

(*Laboratoire de Biologie,*
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les néoblastes marqués par l'uridine tritiée migrent et édifient le blastème de régénération des Planaires d'eau douce.* Note (*) de MM. **Théodore Lender** et **André Gabriel**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des greffons dont les néoblastes sont marqués par l'uridine tritiée sont implantés à des Planaires qui ont perdu le pouvoir de régénération après irradiation aux rayons X. Les néoblastes marqués migrent du greffon vers la blessure. Ils édifient un blastème et s'y différencient pour constituer les nouveaux tissus.

Wolff et Dubois [1] ont démontré que la régénération des Planaires d'eau douce est assurée par les néoblastes. Ces cellules migrent vers la blessure, forment le blastème et s'y différencient pour édifier les tissus manquants. Ces faits ont été confirmés par Lender et Gabriel [2]. Au contraire, Chandebois [3] pense que le blastème s'édifie à partir des tissus de la base sans intervention des néoblastes. Flickinger [4] en utilisant des greffons marqués au ^{14}C ne retrouve pas de cellules marquées dans le blastème, d'où il conclut à l'absence de migration des néoblastes.

Urbani et Cecere [5] en utilisant les précurseurs tritiés des acides nucléiques ont mis en évidence la possibilité de marquer les cellules des Planaires. Cecere et coll. [6] ont repris les expériences de Flickinger et, à l'aide de la cytidine tritiée, ont montré que quelques néoblastes marqués provenant du greffon se retrouvaient dans le bourgeon de régénération. Ce résultat vient renforcer l'hypothèse de la migration des néoblastes mais ne prouve pas que les néoblastes marqués participent à l'histogenèse régénératrice des Planaires.

Pour le contrôler nous avons refait l'expérience de Dubois [7] qui consiste à greffer un tissu sain à une Planaire irradiée aux rayons X. Les expériences ont été faites sur *Dugesia gonocephala*.

Les Planaires sont marquées à l'uridine tritiée, soit par élevage pendant 24 à 48 h dans une solution à 20 μCi/ml, soit par injection de la solution. Le greffon marqué, de 1,5 mm de côté, est prélevé dans la région prépharyngienne et implanté dans la région prépharyngienne de l'hôte. Celui-ci a été irradié *in toto* à 3 000 rad, 24 à 48 h avant la mise en place du greffon; 24 h après la prise de la greffe l'hôte est décapité quelques millimètres en avant du greffon (*fig.* 1).

Les animaux sont fixés au mélange de Carnoy 4 jours à 3 semaines après l'amputation. Les coupes sont recouvertes avec l'émulsion Ilford L 4 pendant 3 semaines à 4°. Le révélateur, à base d'amidol, est utilisé suivant la technique de Ficq [8]. Puis les coupes sont colorées au vert de méthyle-pyronine.

Résultats. — Les Planaires irradiées non greffées et décapitées ne forment pas de blastème de régénération. Pour 18 Planaires irradiées nous avons obtenu une bonne implantation d'un greffon. Toutes ces Planaires ont

régénéré. Dans le greffon la radioactivité est surtout concentrée dans le cytoplasme des néoblastes (*pl.*, *fig.* 4). Les animaux fixés 4 à 6 jours après l'amputation possèdent un blastème de régénération. Celui-ci est entièrement édifié par des néoblastes contenant la substance radioactive (*pl*, *fig.* 2). D'autre part, dans la zone située entre le greffon et le blastème, on voit des cellules dont le cytoplasme contient la substance radioactive (*pl.*, *fig.* 3). On peut ainsi suivre la migration des néoblastes depuis le greffon jusque dans la zone de régénération (*pl.*, *fig.* 1).

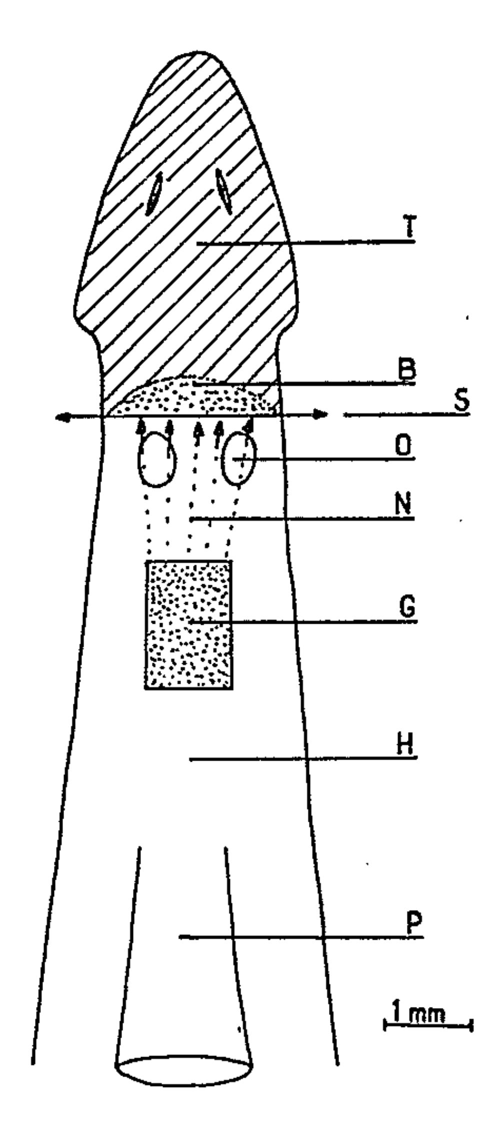


Fig. 1. — Schéma des expériences.

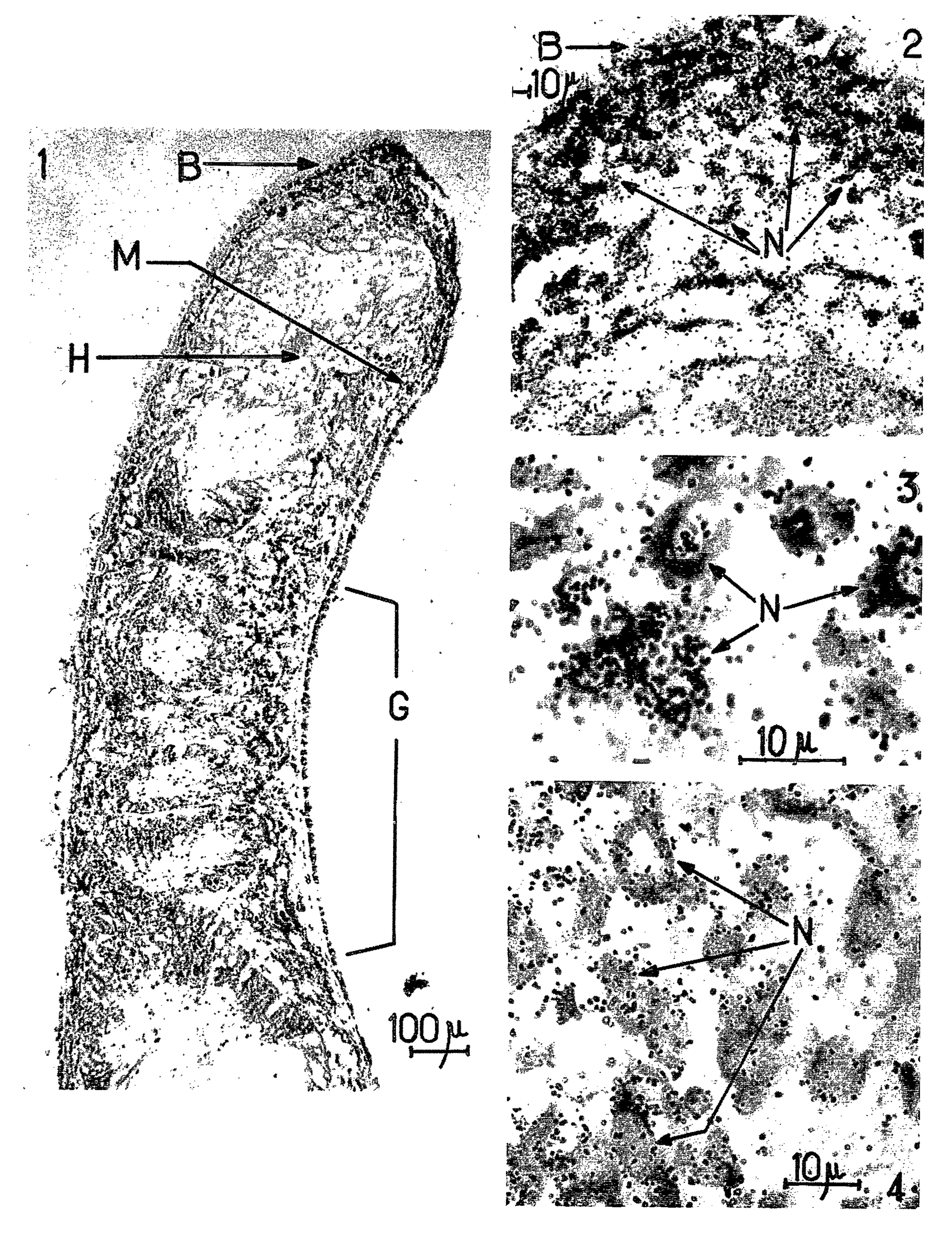
B, blastème de régénération constitué de néoblastes marqués; G, greffon provenant d'un donneur marqué par l'uridine tritiée; H, hôte irradié totalement; N, néoblastes marqués en migration; O, ovaires; P, pharynx; S, niveau de la section après la prise de la greffe; T, tissus enlevés à la suite de l'amputation.

Si la fixation de l'hôte est faite 2 à 3 semaines après la décapitation, le bourgeon de régénération, bien que plus petit que celui des Planaires saines en régénération, est visible à l'œil nu. On y distingue des cellules différenciées dont la radioactivité est plus faible que celle des néoblastes.

L'apport d'un greffon sain contenant des néoblastes marqués redonne donc la capacité de se régénérer à des Planaires qui l'avaient perdue du

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Région antérieure d'une coupe sagittale de Planaire irradiée et greffée.
Fig. 2. — Blastème de régénération marqué.
Fig. 3. — Néoblastes en migration, essentiellement marqués au niveau du cytoplasme.
Fig. 4. — Cellules marquées du greffon.
B, blastème de régénération; G, zone du greffon; H, hôte irradié; M, zone de migration des néoblastes; N, néoblastes.

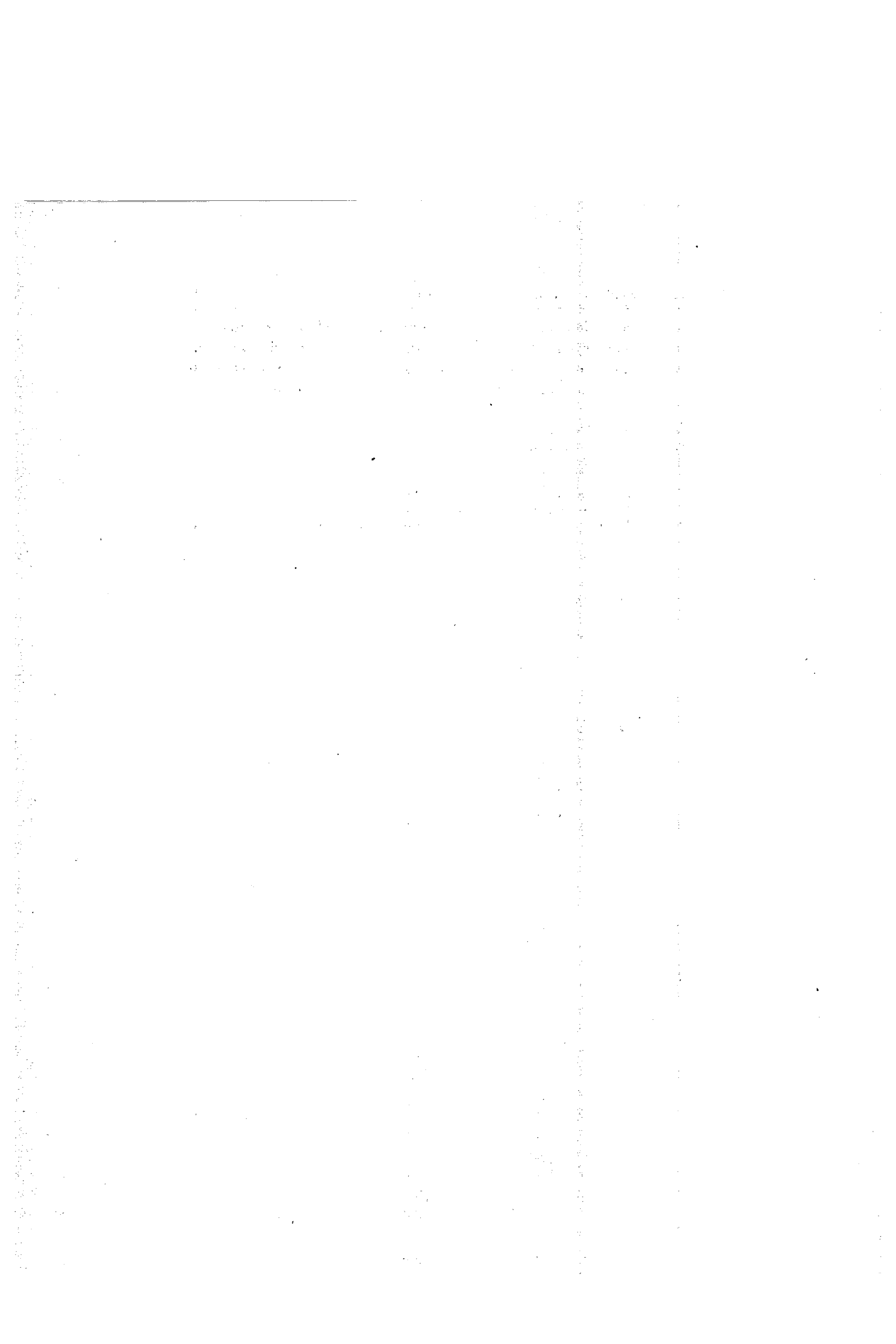

1
B
M
H
G
100 μ
2
B
10 μ
N
3
N
10 μ
N
10 μ
4

fait de leur irradiation *in toto*. L'étude autoradiographique permet de suivre cette régénération. Les néoblastes marqués sortent du greffon, migrent vers la blessure où ils constituent un blastème. Ensuite ces cellules se différencient comme dans un bourgeon de régénération normal.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) ÉT. WOLFF et F. DUBOIS, *Rev. Suisse Zool.*, 55, 1948, p. 218-227.
(2) TH. LENDER et A. GABRIEL, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 67-72.
(3) R. CHANDEBOIS, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 96, 1962, p. 203-227.
(4) R. A. FLICKINGER, *Exp. Cell Res.*, 34, 1964, p. 403-406.
(5) E. URBANI et F. CECERE, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 5, 1964, p. 106-108.
(6) F. CECERE, M. GRASSO, E. URBANI et E. VANNINI, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 5, 1964, p. 193-198.
(7) F. DUBOIS, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 213-283.
(8) A. FICQ, *The Cell*, Academic Press, N. Y., 1, 1959, p. 67-90.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)



BIOCHIMIE. — *Action de l'éther sur la conjugaison taurocholique catalysée par des préparations de foie de rat. Influence dépressive de l'anesthésie.* Note (*) de Mlle **Yvonne Broer** et M. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie [1].

L'éther administré au cours d'une anesthésie diminue, chez le rat, la conjugaison taurocholique réalisée par l'homogénat hépatique.

Appliqué *in vitro*, l'éther exerce la même action inhibitrice; celle-ci est due à un effet dépressif sur la respiration, et par suite, sur les phosphorylations oxydatives.

Cette action est réversible.

Sur les préparations de microsomes hépatiques, l'éther a, au contraire, une action stimulante.

Au cours d'études sur la conjugaison acide cholique-taurine en présence d'homogénats de foies de rats, nous avons observé que les broyats hépatiques provenant d'animaux anesthésiés à l'éther avaient une activité de synthèse nulle ou très faible.

Nous nous sommes proposé de vérifier le fait, puis d'étudier l'action de l'éther, *in vitro*, sur des homogénats hépatiques ou sur des préparations microsomiques complétées.

Technique. — A. *Anesthésie.* — Nous avons utilisé des rats blancs adultes de sexe femelle. L'anesthésie est obtenue en maintenant l'animal sous une cloche en présence d'un tampon imbibé d'éther; il faut de 3 à 4 mn, pour que la résolution musculaire soit complète.

Le foie est alors prélevé rapidement, et l'homogénat est préparé selon la technique décrite précédemment [2].

Il s'écoule environ 20 mn entre le moment où l'anesthésie est réalisée et celui où les essais sont mis à incuber.

Ces essais ont la composition suivante : 0,2 ml de tampon phosphate 0,022 M, pH 7,4, contenant : acide cholique 2 μM, taurine ^{35}S 2 μM [3] et 2 ml d'homogénat correspondant à environ 70 mg de protéines.

L'incubation est arrêtée en ajoutant à chaque essai 5 volumes de méthanol.

Les techniques d'extraction et de dosages sont celles décrites dans une précédente Note [2].

B. *Application de l'éther* in vitro. — Cette application a été faite sur des homogénats et sur des suspension microsomiques.

Nous ne reviendrons pas sur la préparation des homogénats.

Les suspensions microsomiques sont obtenues de la façon suivante [4] : une partie de foie est broyée dans huit parties de saccharose 0,25 M avec le même appareillage que celui qui sert à la préparation des homogénats.

On procède ensuite à plusieurs centrifugations fractionnées : 700 g pendant 5 mn, 2 750 g pendant 10 mn, 15 000 g pendant 10 mn. et 105 000 g pendant 60 mn.

Le culot de microsomes est remis, au dernier moment, en suspension dans du saccharose 0,25 M de telle sorte que 0,2 ml (correspondant à 500 mg de foie frais) renferme environ 3,5 mg de protéines.

Toutes ces manipulations s'effectuent en 2 h 30 mn environ, et vers zéro degré.

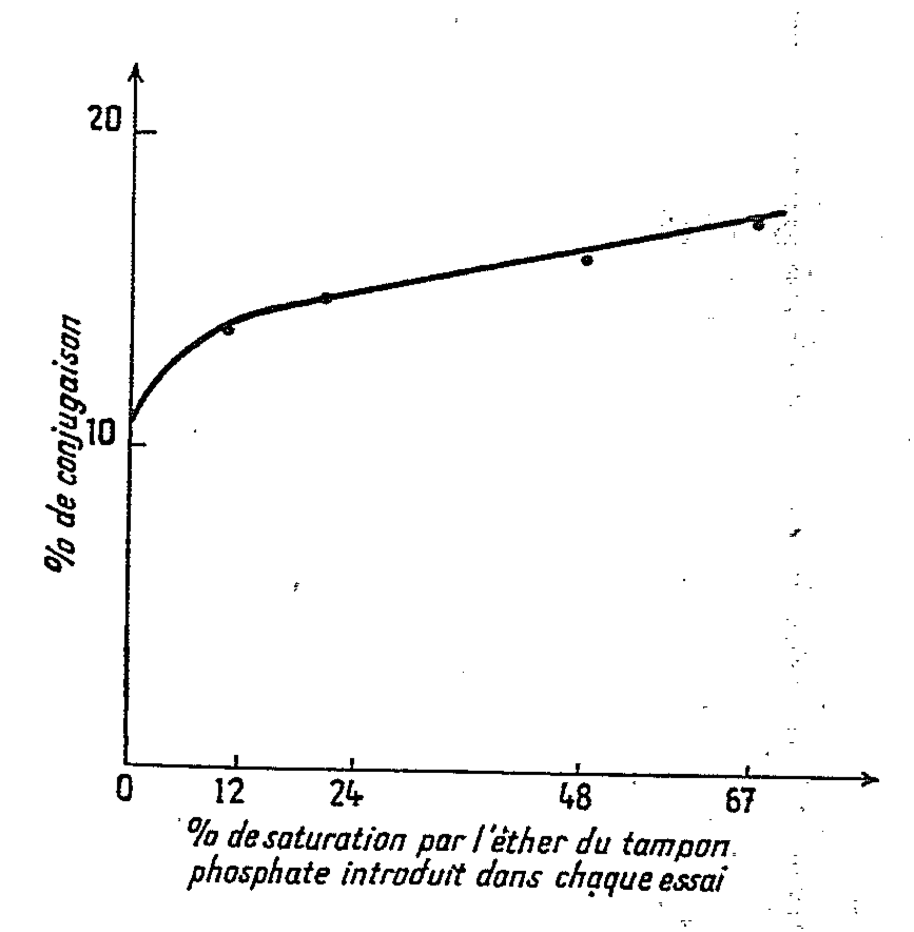


Fig. 1. — Conjugaison de l'acide cholique à la taurine catalysée par une préparation microsomique complétée.
Action de quantités croissantes d'éther.

Volume des essais : 1,5 ml constitué par 1,3 ml de tampon phosphate 0,022 M, pH : 7,4 (contenant : acide cholique 2 μM, taurine ^{35}S 5 μM, ATP 8 μM, Co A 0,15 μM, FK 0,2 M final, SO_4Mg 0,001 M final) et 0,2 ml de suspension microsomique.

L'éther ([5]) est introduit sous forme de milieu d'homogénéisation (MH : tampon phosphate 0,085 M, saccharose 0,12 M, pH 7,4) ou de tampon phosphate (0,022 M, pH 7,4) saturé extemporanément avec de l'éther à la température du laboratoire.

La première de ces solutions éthérées est réservée aux homogénats, la seconde aux suspensions microsomiques.

Les essais sont ainsi constitués :

a. Cas des homogénats : acide cholique 2 μM, taurine ^{35}S 2 μM, et, dans certains cas, acide fumarique 26 μM dans 0,4 ml de tampon phosphate 0,022 M; MH éthéré 1 ml, MH non éthéré 0,5 ml; homogénat 2 ml (correspondant à 70 mg de protéines environ); le volume final est de 3,9 ml; pH 7,4.

Les essais témoins ont la même composition, mais contiennent 1,5 ml de MH sans éther.

Les incubations sont faites dans des fioles d'Erlenmeyer de 50 ml, bouchées et agitées à raison de 155 per./mn, dans un bain-marie à 30° pendant 90 mn.

b. Cas des microsomes : Les mélanges soumis à l'incubation ont un volume de 1,5 ml. Ils sont constitués par 1,3 ml de tampon phosphate 0,022 M, pH 7,4 [contenant : acide cholique 2 µM, taurine ^{35}S 5 µM, adénosine triphosphate (ATP) 8 µM, coenzyme A (Co A) 0,15 µM, fluorure de potassium (FK) 0,2 M final, sulfate de magnésium (SO_4Mg) 0,001 M final] et 0,2 ml de suspension microsomique. Le tampon phosphate 0,022 M, introduit sous le volume de 1,3 ml, renferme de 0 à 67 % de tampon saturé d'éther.

Les conditions d'incubation sont les mêmes que celles décrites ci-dessus.

RÉSULTATS. — A. *Conjugaison acide cholique-taurine catalysée par des homogénats hépatiques provenant de rats anesthésiés à l'éther.* — Le tableau I montre que la conjugaison taurocholique a une valeur moyenne plus faible lorsque les animaux ont été sacrifiés après anesthésie à l'éther que lorsqu'ils l'ont été sans anesthésie préalable.

Le coefficient de Student appliqué à la comparaison des deux moyennes, a pour valeur $t = 2{,}76$, correspondant à une probabilité-hasard P de 2 %.

TABLEAU I.

Pour-cent, de conjugaison : acide cholique-taurine par des homogénats de foies de rats femelles.

	Anesthésiées.		Non anesthésiées.
	0		50
	35		30
	0		28
	0		12
	78		40
	0		40
	0		93
	0		75
			70
			67
Moyenne	14,1	Moyenne	50,5
s	5,9	s	25,3
$\frac{s}{\sqrt{n}}$	2,09	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	8,07

La différence en faveur des rattes non anesthésiées par l'éther est donc, chez nos animaux, nettement significative.

B. *Conjugaison acide cholique-taurine catalysée par des homogénats de foies de rats incubés en présence d'éther.* — Le tableau II donne, à titre d'exemple, la marche d'une de nos expériences.

TABLEAU II.

Inhibition par l'éther de la réaction de conjugaison acide cholique-taurine catalysée par des homogénats d'un foie de rat. Étude in vitro.

Nº des essais.	Type d'homogénat.	Fumarate ajouté.	Pour-cent, de conjugaison, calculé après chromatographie.
1	H	0	50
3	H.E	0	15
2	H	+	70
4	H.E	+	19

H : Homogénat de foie normal.
H.E. : Homogénat de foie *additionné d'éther.*

On y voit que l'éther a fait passer le taux de conjugaison de 50 à 15 %.

La présence de fumarate (²) active notablement la conjugaison, mais n'empêche pas l'action inhibitrice de l'éther, qui intervient dans les mêmes proportions.

Il était intéressant de rechercher si l'effet de l'éther était définitif ou réversible.

Dans ce but, nous avons fait précéder l'incubation de nos homogénats d'un contact avec l'éther de 5, 15, 30, 60 mn à zéro degré. Au bout de ce temps, l'éther était chassé par un passage d'air, puis les fioles étaient mises à incuber, laissées ouvertes.

Des témoins subissaient le même vieillissement, mais en l'absence de tout contact avec l'éther.

Le tableau III concernant une de nos expériences montre que même pour une durée de contact de 60 mn l'action de l'éther reste réversible.

TABLEAU III.

Réversibilité de l'inhibition par l'éther.

Nº des essais.	Type des homogénats.	Activité du taurocholate formé (coups/mn).	Pour-cent de conjugaison déterminé après chromatographie.
1	H	205	59
2	H.E (5)	171	49
3	H	175	50
4	H.E (15)	192	54
5	H	192	54
6	H.E (30)	160	45
7	H	209	59
8	H.E (60)	186	53

H.E. : Homogénat débarrassé de l'éther, au contact duquel il avait été préalablement mis, à zéro degré, pendant des temps de :
5 mn (H.E : 5), 15 mn (H.E : 15),
30 mn (H.E : 30), 60 mn (H.E : 60).
H : Même homogénat, non soumis à l'éther, mais ayant subi un égal vieillissement à zéro degré, et servant de témoin.

Après élimination de l'anesthésique, en effet, l'intensité de la conjugaison est très comparable à celle des témoins, alors que si l'éther était resté présent, la synthèse, comme dans nos expériences précédentes, n'aurait pas dépassé 15 %.

C. *Conjugaison acide cholique-taurine catalysée par des microsomes de foie de rat incubés en présence d'éther.* — Comme l'indique la figure 1, non seulement l'éther n'exerce pas d'effet inhibiteur, mais on note de sa part une certaine action adjuvante.

Discussion. — Les travaux de Bremer [6], Elliot [7] ont montré que la conjugaison de l'acide cholique au glycocolle ou à la taurine nécessitait son activation préalable par le coenzyme A. Cette activation exige la présence d'ATP fournissant l'énergie indispensable; ensuite, intervient la « conjugase » spécifique présente, comme l'enzyme activant, dans les microsomes.

La synthèse s'effectue ainsi en deux temps :

activation :

$$\text{acide cholique} + \text{ATP} + \text{Co A—SH} \xrightarrow[\text{Mg}^{++}\text{ ou Mn}^{++}]{\text{enzyme activant}} \text{cholyl-S-Co A} + \text{AMP} + \text{pyrophosphate};$$

conjugaison :

$$\text{cholyl-S-CoA} + \begin{matrix}\text{taurine}\\ \text{ou}\\ \text{glycocolle}\end{matrix} \xrightarrow{\text{« conjugase »}} \begin{matrix}\text{acide taurocholique}\\ \text{ou}\\ \text{acide glycocholique}\end{matrix} + \text{CoA-SH}.$$

Des résultats antérieurs [(2), (8)], nous ont montré que la réaction de conjugaison en présence d'homogénats de foie dépendait étroitement de la synthèse de l'ATP dans le milieu d'incubation et par conséquent de la respiration.

L'inhibition par l'éther que nous venons d'étudier sur les homogénats et sa réversibilité, ne sont pas pour nous surprendre.

Warburg souligne, en effet, dès 1921, que les narcotiques adsorbés au niveau des surfaces cellulaires inhibent certaines enzymes [9]; Quastel et Whatley [(10), (11), (12)] montrent que l'inhibition de l'oxydation du glucose, du lactate et du pyruvate en présence de ces mêmes anesthésiques est réversible. Buchel et Mac Ilwain [13] étudient, au cours de l'inhibition de la respiration par les narcotiques, les variations du phosphate minéral et organique.

Cependant, l'étude de la conjugaison en présence des microsomes isolés permet de dissocier un phénomène qui s'opère de façon complexe dans les homogénats. Elle a mis en évidence un fait nouveau, l'action stimulante de l'éther sur la synthèse taurocholique proprement dite par les microsomes complétés.

On comprend aisément que cette stimulation ne puisse avoir d'effet dans les homogénats puisque, dans ceux-ci, la formation d'ATP nécessaire à l'acylation de l'acide cholique est inhibée.

Ces faits soulignent les perturbations que peut apporter l'anesthésie des animaux dans certains processus métaboliques, en particulier quand ceux-ci sont sous la dépendance des phosphorylations oxydatives.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Hammann.

(2) Y. Broer et H. Benard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3191.

(3) Taurine ^{35}S : activité, spécifique 1,5 mc/mM, Département de Biologie, Commissariat à l'Énergie atomique.

(4) P. Chaix et coll., *Bul. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1897-1903.

(5) Éther éthylique dépourvu de peroxydes, Rhône-Poulenc, R. P.

(6) J. Bremer, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 56-71.

(7) W. H. Elliot, *Bioch. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 440.

(8) Y. Broer, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1020.

(9) O. Warburg, *Biochem. Z.*, 119, 1921, p. 134.

(10) S. H. Quastel et A. H. Whatley, *Proc. Roy. Soc. Belg.*, 112, 1932, p. 60.

(11) S. H. Quastel et A. H. Whatley, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 725.

(12) S. H. Quastel et A. H. Whatley, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 1521.

(13) L. Buchel et H. Mac Ilwain, *Brit. J. Pharm.*, 5, 1950, p. 465.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine, 16, rue Bonaparte, Paris, 6e.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes et les alcaloïdes du* Genista anglica *L. Isolement du rutoside.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Guy Faugeras**, présentée par M. René Fabre.

Dans les rameaux du *Genista anglica* L., ont été mis en évidence par chromatographie et électrophorèse, d'une part trois flavonoïdes dont deux identifiés au rutoside et au quercétol, d'autre part huit alcaloïdes dont l'anagyrine et la cytisine. De plus, le rutoside a été isolé à l'état pur.

L'étude du *Genista anglica* L., objet de cette Note, fait partie d'un travail concernant la chimiotaxonomie du genre *Genista*. Elle complète les résultats récemment acquis avec plusieurs autres espèces, notamment le *Genista radiata* Scop. ([1]).

Le genêt d'Angleterre (*Genista anglica*) semble mal connu du point de vue chimique. Il est mentionné par Jaretzky ([4]) comme une plante dépourvue de spartéine. Au point de vue biogéographique, c'est une espèce typiquement atlantique. Morphologiquement, l'opposition de ses jeunes rameaux florifères feuillés et de ses rameaux anciens épineux le rapproche du *Genista germanica* L. et du *Genista hispanica* L. Les échantillons analysés proviennent de plantes spontanées d'une lande de la Corrèze. Ils ont été récoltés en deux lots dont le premier est formé d'individus cueillis après fructification (septembre) et le deuxième, au contraire, de plantes possédant de très jeunes pousses feuillées (décembre).

1. Étude des flavonoïdes. — *a. Caractérisation.* — A partir de quatre échantillons (rameaux de septembre, parties inférieure et supérieure des rameaux et jeunes pousses de décembre) des extraits stabilisés sont préparés en traitant la plante fraîche par 5 parties de méthanol bouillant pendant 30 mn. Le résidu est ensuite séché, pulvérisé et épuisé avec le même solvant pendant 1 h par ébullition à reflux. La teinture obtenue, concentrée sous pression réduite, est reprise par un volume d'eau tel qu'on obtienne finalement un extrait au 1/2.

Flavonoïdes du Genista anglica *L.*

Chromatographie (R_f) sur papier			Chromatographie en couche mince	Électrophorèse (déplacements en mm vers l'anode) 2 h 30, 22 V/cm. Borate de sodium, 5 %.	Identification.	Dosage densitométrique (%) de plante sèche: Récolte de septembre.	Récolte de décembre. Rameaux inf.	Récolte de décembre. Rameaux sup.	Récolte de décembre. Jeunes pousses.
(1).	(2).	(3).	(4).						
0,45	0,70	0,55	0,25	52	Rutoside	1,76	tr.	0,04	0,90
0,70	0,35	0,05	0,90	15	Quercétol	0,30	0,02	0,05	0
0,30	0,45	0,35	0,45	33	–	0,62	0,02	0,03	0,04

(1) *n*-butanol-acide acétique-eau (4-1-5); (2) acide acétique-eau (6-4); (3) acide acétique-eau (1,5-8,5); (4) acétate d'éthyle-méthanol-eau (100-16,5-13,5).

Cet extrait fournit une teinte rouge groseille avec le magnésium et l'acide chlorhydrique (réaction de la cyanidine). Il a été analysé par chromatographie sur papier Whatman n° 1 à l'aide de trois solvants différents, par chromatographie en couche mince et par électrophorèse sur papier (*cf.* tableau).

Les résultats montrent la présence, dans chaque lot de plante, d'au moins trois dérivés flavoniques. Deux d'entre eux ont été identifiés, grâce à des témoins, au rutoside et au quercétol. Les taches isolées sur papier présentent d'ailleurs les réactions caractéristiques de ces corps : en lumière ultraviolette, avec KOH, $FeCl_3$ et $AlCl_3$.

La présence de quercétol libre dans les rameaux anciens a été confirmée par l'analyse d'une teinture stabilisée préparée immédiatement après la récolte.

Le troisième dérivé, qui semble présent dans tous les échantillons, n'a pu être identifié. Il apparaît avec une fluorescence jaune sous la lumière ultraviolette et se colore en jaune vif par la potasse, jaune vert fluorescent par le chlorure d'aluminium, brun par le chlorure ferrique.

b. Dosage densitométrique. — A partir des électrophorégrammes, les flavonoïdes isolés ont été dosés en comparant les taches obtenues avec les extraits du *Genista anglica* L. (prise d'essai : 5 à 20 µl de teinture méthanolique au 1/4) et celles fournies par des dilutions de rutoside (10 à 40 µg par prise d'essai) ou de quercétol (2 à 8 µg). Pour le dérivé non identifié, l'évaluation a été faite par rapport au rutoside. La densité des taches a été mesurée avec l'appareil Photovolt 501 A en utilisant le filtre violet N 420, selon une technique précédemment mise au point ([2]).

Les résultats qui sont groupés dans le tableau montrent que les rameaux de septembre sont les plus riches en flavonoïdes. Le rutoside existe dans tous les échantillons, mais en proportions très variables. Il est abondant dans les jeunes pousses, d'où sa génine est absente; au contraire, la teneur en hétéroside des rameaux anciens correspondants est au moins 20 fois inférieure, ceux-ci renfermant en revanche une quantité relativement importante de quercétol libre.

c. Isolement du rutoside. — 600 g de rameaux du *Genista anglica* récoltés en septembre sont épuisés à l'alcool bouillant, la colature est concentrée jusqu'à 300 ml et additionnée de 250 ml d'eau. Après filtration, cette liqueur est à nouveau concentrée jusqu'à 250 ml, lavée plusieurs fois à l'éther et placée, sous une couche de ce même solvant, au réfrigérateur. Après plusieurs semaines il apparaît un abondant précipité jaune clair (poids : 0,91 g, soit 1,5 %). Son analyse chromatographique indique qu'il est constitué de rutoside, accompagné d'une faible proportion des autres flavonoïdes. Par recristallisation dans de l'alcool à 30°, on obtient une poudre cristalline jaune pâle, ne fournissant en chromatographie qu'une seule tache correspondant au rutoside.

Le corps ainsi isolé fond vers 190-195° (bloc Maquenne), son spectre ultraviolet en solution éthanolique est superposable à celui d'un témoin de rutoside (λ_{max} 257 et 362 mμ). Ses réactions sont celles des flavonols; il développe notamment une coloration rouge cerise par la réaction de la cyanidine.

Hydrolysé pendant 4 h dans l'acide sulfurique N, il conduit à une liqueur réductrice dans laquelle il est possible de caractériser le glucose et le rhamnose par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1 dans le mélange pyridine-butanol-eau (4-6-3). La génine recueillie (rendement 51 %) est purifiée par recristallisation dans l'alcool à 30°. Elles se présente alors sous forme d'aiguilles jaune vif ($F_{déc}$ 310°). Son spectre ultraviolet (dans l'éthanol) est superposable à celui du quercétol témoin (λ_{max} 257 et 372 mμ). Ces caractères permettent de l'identifier au quercétol ou 3', 4', 5, 7, tétrahydroxyflavonol.

L'hétéroside extrait du *Genista anglica* est donc un rhamnoglucoside de quercétol identique par ses caractères physicochimiques au rutoside.

2. Étude des alcaloïdes. — Avec chacun des lots de rameaux du *Genista anglica* a été préparé un extrait alcaloïdique; 400 g de plante sèche pulvérisée sont épuisés par le méthanol bouillant [1], puis le marc est lixivié avec du méthanol renfermant 1,50 % d'acide tartrique. Les liqueurs sont réunies, concentrées à 200 ml, puis additionnées de 200 ml d'eau. Il apparaît un abondant précipité qui est séparé par filtration. On concentre ensuite le volume à 80 ml. La liqueur acide aqueuse lavée trois fois avec 250 ml d'éther, puis alcalinisée franchement par la lessive de soude au 1/3 est épuisée à l'éther (750 ml), puis au chloroforme (1000 ml). Les liqueurs organiques sont lavées avec quelques millilitres d'eau alcaline, séchées sur sulfate de sodium et évaporées à sec. Les résidus sont dissous dans le méthanol; la solution est à nouveau évaporée.

Le poids total des alcaloïdes bruts ainsi obtenus est de 104 mg dans le cas des rameaux d'été (soit 0,03 %) et 309 mg pour les rameaux d'hiver (soit 0,09 %). Avec ces résidus alcaloïdiques, des solutions méthanoliques sont préparées et analysées par chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans trois solvants différents : *n*-butanol-acide acétique-eau (4-1-5), isobutanol-acide chlorhydrique-eau (5-7,5-13,5) et isopropanol-acide chlorhydrique-eau (8-1-1). Cette analyse est complétée par chromatographie en couche mince (Kieselgel G) avec le mélange : cyclohexane-diéthylamine (7-3) et aussi par l'électrophorèse sur papier dans l'acide formique à 5 % ou l'ammoniaque à 5 %. Les alcaloïdes sont révélés par le réactif de Dragendorff dilué. Toutes les expériences ont été faites en présence de témoins des principaux alcaloïdes des Génistées : spartéine, pachycarpine, génistéine, lupanine, hydroxy-lupanine, rétamine, anagyrine, N-méthylcytisine, cytisine, lupinine, sphærocarpine et salsolidine. Les résultats font apparaître la grande complexité du contenu alcaloïdique du *Genista anglica*, ainsi l'électrophorèse permet la séparation de huit bases distinctes.

Cependant, dans chaque lot de plante, deux alcaloïdes seulement ont pu être identifiés grâce aux témoins : l'anagyrine et la cytisine. Leurs R_f en chromatographie sont respectivement : dans le butanol acétique : 0,50 et 0,37; dans l'isobutanol chlorhydrique : 0,20 et 0,15; dans l'isopropanol chlorhydrique : 0,75 et 0,55; par chromatographie en couche mince : 0,40 et 0,08. Leurs déplacements en électrophorèse (vers la cathode) sont : en milieu formique, 42 et 50 mm après 1 h 30 mn dans un champ électrique de 10 V/cm, et en milieu ammoniacal, 0 et — 7 mm. La caractérisation de ces deux alcaloïdes a été complétée par la teinte rose obtenue avec une solution alcoolique de chlorure ferrique à 2 %.

L'ensemble de ces résultats concernant les alcaloïdes a été en outre confirmé par une étude par chromatographie gazeuse, celle-ci a montré en particulier la complexité du totum alcaloïdique et la présence des deux dérivés de la quinolizidine : anagyrine et cytisine.

En résumé, le *Genista anglica* L. est une plante riche en flavonoïdes, mais quantitativement pauvre en alcaloïdes. La présence simultanée de rutoside, et de cytisine rappelle la composition chimique du *Genista germanica* L. [(3), (5)]; cette analogie est en accord avec la ressemblance morphologique des deux espèces.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) G. Faugeras et R. R. Paris, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4861.
(2) R. R. Paris et G. Faugeras, *Ann. Pharm. franç.*, 18, 1960, p. 29.
(3) I. Hajkova et V. Homola, *Ceskosl. Farm.*, 13, 1964, p. 181.
(4) R. Jaretzky et B. Axer, *Arch. Pharm.*, 272, 1934, p. 152.
(5) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4061.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PHARMACOLOGIE. — *Recherches sur un poison de flèches utilisé par les Fali Tinguelin du Nord-Cameroun.* Note de MM. **Raymond Castagnou, Roland Baudrimont** et **Jean Gauthier**, transmise par M. Pierre Dangeard.

1. Poison. — Certains poisons du Nord-Cameroun utilisés par les populations Kirdi ont déjà été étudiés, en particulier par J. Mouchet [1] et M. Beauvalet [2]. Le poison qui fait l'objet de notre étude a été recueilli en 1963 dans le village de Ngoutchoumi, situé au nord du massif de Tinguelin, à la limite du plateau de Kangou, à une quarantaine de kilomètres de Garoua, capitale administrative du Nord-Cameroun. Les échantillons utilisés ont été prélevés par l'un de nous sur une quantité importante préparée en vue d'une grande chasse collective par Toy Semtu, du clan Nugawebebel du groupe Tshalo. Le support du poison est une flèche non empennée, d'environ 50 cm de longueur, constituée par un fer muni d'un long pédoncule fixé directement sur une hampe, le plus souvent une tige de Graminée *Imperata cylindrica.* C'est un poison de chasse dont la composition peut être modifiée pour la guerre par adjonction d'un broyat de têtes de serpents (*Echis*, *Bitis* ou « Naja »).

Les principales espèces végétales entrant dans la composition du poison sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Espèces.	Famille.	Organes utilisés.
Strophanthus kombe Oliv.	Apocynacées	Graines et feuilles
Euphorbia kamerunica Pax.	Euphorbiacées	L'ensemble est broyé pour en extraire le latex
Balanites ægyptiaca Del.	Simarubacées	Écorce et fruits
Cochlospermum tinctorium Rich.	Flacourtiacées	Fleurs
Aloe sp.	Liliacées	L'ensemble de la plante est broyé
Elyonurus hirtifolius Hack.	Graminées	L'ensemble est broyé

Analyse chimique. — *Constituants minéraux* : Les résultats obtenus montrent une absence pratique de silice et de zinc, une pauvreté en sulfates et en sodium, une richesse en chlorures et en potassium. La quantité de fer et de manganèse est importante, celle de cuivre non négligeable. Il faut noter le faible taux d'humidité.

— *Alcaloïdes* : Absents.

— *Oxy-méthyl-anthraquinones* : Les recherches effectuées en raison de la présence d'un *Aloe* donnent un résultat négatif.

— *Oses* : La méthode chromatographique révèle l'absence totale d'oses. L'aspect de caramel et la coloration noire du poison sont donc liés à la réaction de Maillard qui se fait au cours de la préparation aux dépens des protéines végétales.

— *Hétérosides cardiotoniques* : L'ensemble des résultats obtenus permet de constater l'absence de digitaline et d'ouabaïne et de mettre en évidence le K-strophantoside provenant du *Strophanthus kombe*.

ACTION PHYSIOLOGIQUE. — *Expérimentation sur des souris blanches par injection intramusculaire* : Les doses mortelles pour deux échantillons de poison étudiés sont de 270 et 291 mg du produit non désséché par kilogramme. La dose non mortelle est de 233 et 210 mg/kg. Dans la minute qui suit l'injection, l'animal présente des soubressauts, des contractions musculaires violentes, des contractions thoraciques anarchiques et une hypothermie; finalement la mort survient entre 3 et 12 mn. Si ce délai est dépassé, après un état de prostration plus ou moins durable, l'animal redevient normal.

— *Action sur la respiration* : L'expérimentation a porté sur le rat blanc après trachéotomie et injection intrapéritonéale : l'inspiration est difficile, voisine de celle obtenue après section des pneumogastriques. L'expiration est brutale.

— *Action sur le muscle strié de grenouille* : Aucun effet curarisant.

2. CONTRE-POISON. — Les Fali utilisent comme antidote la résine et l'écorce d'un arbre appelé « Timbimta » ou « Tibinta » qui, outre ses vertus thérapeutiques et curatives, est employé à des fins magiques dans de nombreuses cérémonies. Il s'agit d'une plante appartenant à la famille des Burséracées, *Boswellia dalzielii* Hütch.

— *Utilisation du contre-poison* : En cas d'accident de chasse, après extraction du fer de flèche, ce qui est absolument nécessaire, la blessure est incisée à l'aide d'un poignard. Dans la plaie est introduite la plus grande quantité possible de résine ou à défaut d'écorce broyée; le patient ingère en outre de l'écorce de *Boswellia*. Si ce traitement est pratiqué dans les trois minutes qui suivent la blessure aucun cas mortel n'est enregistré, aux dires des Fali, et les plaies ainsi traitées s'infectent très rarement. Après un état de prostration qui dure de 3 à 24 h, l'individu redevient complètement normal.

— *Analyse chimique par chromatographie* : La drogue ne contient pas d'alcaloïdes qui pourraient être à action antidotale. La résine extraite a une composition chimique complètement différente de celle de l'Encens et de la Myrrhe (substances extraites respectivement des *Boswellia carteri* Birdw. et *Commiphora schimperi* Engl.).

— *Expérimentation.* — Essai antidotal *per os* : deux souris reçurent par sondage gastrique 0,5 ml de la solution antidotale et un quart d'heure après on leur administra par injection intramusculaire une dose de poison sûrement mortelle. Les deux animaux moururent.

— Essai antidotal par injection intramusculaire : des volumes égaux de la solution de poison et de la solution antidotale *mélangés* furent administrés dans les cuisses de deux souris. Après quelques contractions, les animaux présentèrent un état de prostration complet. L'un d'eux

mourut en 30 mn, l'autre fut observé pendant 4 h et resta dans cet état de prostration : le lendemain il était vivant et normal....

CONCLUSION :

— l'action *per os* est bien suspecte;

— l'action par injection pourrait être vraie. N'y aurait-il pas dans ce cas un phénomène d'adsorption primaire du toxique sur les oléorésines de *Boswellia* avec leur libération ultérieure progressive, ce qui empêcherait physiologiquement de se manifester la loi du tout ou rien de ce poison ?

(1) *I. F. A. N.*, janvier 1946.

(2) *J. Soc. Africanistes*, Paris, 14, 1944.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène appliquée de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences* et *Département d'Ethnologie de la Faculté des Lettres et Sciences humaines, Bordeaux, Gironde.*)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Le catabolisme de nucléotides mis individuellement, en mélange ou sous forme de RNA, en présence de terre.* Note (*) de MM. **Gilbert Durand** et **Yves Guitton**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le RNA (1) hydrolysé est dégradé plus rapidement que le RNA non hydrolysé. Dans le premier cas, l'attaque débute par les nucléotides puriques alors que dans le second, ce sont les nucléotides pyrimidiques qui commencent à être dégradés les premiers. On observe l'accumulation de certains composés pyrimidiques au cours de la décomposition de l'hydrolysat de RNA ou de mélanges plus simples de mononucléotides (AMP et CMP). Cette accumulation ne se produit pas lorsqu'il s'agit du RNA non hydrolysé.

Tous les auteurs [(2), (6), (7), (8)] qui ont étudié le catabolisme des acides nucléiques dans le sol, ont porté leur attention uniquement sur la fraction phosphorée de ces composés, dans le but de rechercher si le phosphore lié à des composés organiques pouvait être transformé en orthophosphate assimilable par les végétaux supérieurs. L'étude de la fraction carbonée et azotée des acides nucléiques n'a pas été entreprise. Cette Note se propose d'aborder certains aspects de la minéralisation des mononucléotides par les microorganismes du sol.

On utilise une terre de jachère conservée au laboratoire depuis deux années dans un bocal clos et maintenue à environ 10 % d'humidité. Bien que les bases puriques et pyrimidiques (4), les nucléotides et nucléosides [(4), (5)], les acides nucléiques (2), soient fixés par les minéraux argileux, il ne sera pas tenu compte de ces phénomènes physicochimiques au cours de cette étude.

Vitesse de dégradation comparée du RNA et d'un hydrolysat de RNA. — Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met 1 g de terre, 25 ml d'une solution de RNA à 0,5 % préparée dans le tampon phosphate-soude de Clark et Lubs (0,2 M, pH 7,2) et 25 ml d'une solution minérale de pH 7,2 (3). Dans un autre erlenmeyer, on place un hydrolysat de RNA préparé de la façon suivante : à 25 ml de la solution de RNA précédente, on ajoute de la potasse de telle sorte que la concentration finale soit 0,33 N, KOH; on porte 7 h au bain-marie à 37°, on neutralise avec HCl, 2 N et l'on complète à 50 ml avec la solution minérale. Dans un troisième erlenmeyer, une quantité identique de terre est mise en suspension dans 25 ml de la solution tampon et 25 ml de la solution minérale.

A des intervalles de temps déterminés, on prélève 4 ml de chaque suspension, on centrifuge et l'on amène 2 ml de liquide surnageant à 100 ml à l'aide de HCl, 0,1 N. On mesure les densités optiques à 260 mμ et l'on calcule les pourcentages de composés disparus. Les résultats consignés dans le tableau I montrent que l'hydrolysat de RNA est dégradé plus rapidement que le RNA lui-même, sauf au début où la diminution de la densité optique est probablement due à des phénomènes d'adsorption.

TABLEAU I.

Dégradation (%) du RNA et de l'hydrolysat de RNA en fonction du temps, déterminée par la mesure de la densité optique à 260 mμ.

Temps (h).......	15	24	38	48	62	72	86	96	110
RNA............	12,9	15,7	27,0	33,0	45,5	54,9	75,5	85,7	93,0
RNA hydrolysé...	3,1	12,1	28,3	44,1	71,7	74,9	88,2	100	–

Toutefois cette méthode d'étude ne nous renseigne pas sur l'ordre de disparition des divers nucléotides.

VITESSE DE DÉGRADATION DES DIVERS NUCLÉOTIDES. — On détermine la quantité de chaque mononucléotide restant aux différentes étapes de la dégradation après séparation par chromatographie sur colonne échangeuse d'ions. On utilise une colonne de Dowex 1 (200—400 « mesh », forme formiate) et l'on élue par un gradient d'acide formique. On mesure la densité optique de chaque fraction recueillie à 260 mμ. On construit la courbe d'élution sur papier semi-logarithmique en portant en ordonnées les densités optiques et en abscisses les fractions; on calcule les surfaces relatives à chaque pic et l'on détermine les quantités de chaque mononucléotide en se rapportant à une courbe étalon établie à partir d'un mélange de AMP, CMP, UMP et GMP.

Pour l'hydrolysat de RNA, on passe sur la colonne une partie aliquote (4 ml) du milieu d'incubation après l'avoir centrifugée (tableau II).

TABLEAU II.

Dégradation (%) des nucléotides de l'hydrolysat de RNA en fonction du temps.

Nucléotides.	Temps (h). 38.	48.	72.
CMP..........................	3,8	18,1	87,8
AMP..........................	28,8	68	100
GMP..........................	29,8	60,8	100
UMP..........................	9,5	24,5	100

Pour le RNA non hydrolysé, on procède, pour chaque prélèvement, à l'hydrolyse d'une partie aliquote (4 ml) en milieu KOH, 0,33 N et l'on neutralise avant la fixation sur colonne. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

De nettes différences apparaissent à la lecture des tableaux II et III. Les nucléotides pyrimidiques sont les premiers attaqués avec le RNA, alors que ce sont les nucléotides puriques dans le cas de l'hydrolysat de RNA. Toutefois, lorsque la dégradation des nucléotides puriques a commencé, elle est beaucoup plus rapide que celle des nucléotides pyrimidiques de sorte que, dans les deux cas, ce sont les nucléotides puriques qui disparaissent en totalité les premiers.

Lorsque les mononucléotides sont mis séparément en présence de terre (50 ml d'une solution 0,002 M dans le milieu minéral), l'ordre de

TABLEAU III.

Dégradation (%) des nucléotides du RNA non hydrolysé en fonction du temps.

Nucléotides.	Temps (h). 24.	48.	72.
CMP	23	38,4	54
AMP	14,1	30	63,1
GMP	15,9	39,8	74,4
UMP	19,2	30,8	51,2

disparition diffère légèrement de celui obtenu avec le mélange de mononucléotides. Le tableau IV résume ces résultats, la disparition des composés ayant été calculée, dans ce cas, directement à partir des densités optiques des liquides surnageants.

TABLEAU IV.

Dégradation (%) des nucléotides mis individuellement en présence de terre.

Nucléotides.	Temps (h). 14.	24.	38.	48.	62.
CMP	3	19	47,7	73	100
AMP	6,2	24,6	51	63,3	90,5
GMP	23,9	37,8	60,3	77	100
UMP	1,5	14,2	37,3	55,1	87,5

Ainsi, alors que, avec l'hydrolysat de RNA, l'ordre de disparition totale est : AMP, GMP, UMP, CMP, il devient, avec les nucléotides séparés : GMP, CMP, AMP et UMP.

ACCUMULATION DE CERTAINS COMPOSÉS AU COURS DE LA DÉGRADATION. — Lorsqu'on mesure la disparition des nucléotides d'un hydrolysat de RNA uniquement par la détermination des densités optiques à 260 mμ, il apparaît, à la lecture du tableau I, que cette disparition n'est totale qu'au bout de 96 h. Au contraire, le tableau II indique que dès 72 h, il ne reste aucune trace de AMP, GMP, UMP, mais seulement un faible pourcentage du CMP initial. De plus, l'établissement des spectres d'absorption, à pH 1, et le calcul des rapports de densités optiques à diverses longueurs d'onde, montrent que ces rapports sont stables pendant la plus grande partie du processus de dégradation et varient légèrement vers la fin. Ceci laisse supposer que des composés intermédiaires apparaissent dans le milieu, ce que confirme la présence de deux pics d'élution très rapprochés et situés avant la sortie du premier nucléotide de la colonne de Dowex 1.

Ces pics, correspondant à des substances très faiblement retenues par la résine anionique, pourraient être dus à des bases pyrimidiques ou des nucléosides. Pour déterminer la nature de ces composés, les éluats de la colonne de Dowex 1 sont rassemblés, évaporés, repris par l'eau, passés sur une colonne de Dowex 50 (forme H^+, 200—400 mesh) et élués d'abord

avec de l'eau, puis avec un gradient d'acide chlorhydrique. La position des pics d'élution et l'établissement, à différents pH, des spectres d'absorption, prouvent qu'il s'agit d'uracile et de cytosine. Les deux bases pyrimidiques sont libérées dès le début de l'action des microorganismes et s'accumulent au fur et à mesure que se poursuit la dégradation des mononucléotides. Puis, lorsque ces derniers ont disparu, la quantité de cytosine diminue à son tour, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'on assiste à la dégradation de l'uracile.

En revanche, avec le RNA non hydrolysé, le passage sur colonne des liquides surnageants non soumis à hydrolyse, ne permet de déceler ni mononucléotides, ni bases puriques ou pyrimidiques.

De même, en suivant la décomposition du CMP mis seul en présence de terre, on n'observe aucune accumulation de composés intermédiaires. Si les mêmes essais sont réalisés avec un mélange de CMP et AMP, on constate, alors, une accumulation non seulement de cytosine, mais encore d'uracile.

Cet ensemble de résultats met en évidence les interactions qui peuvent se produire lors de l'action des microorganismes du sol sur des nucléotides.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Abréviations : acide ribonucléique (RNA); adénosine-5′ phosphate (AMP); cytidine-5′ phosphate (CMP); uridine-5′ phosphate (UMP); guanosine-5′ phosphate (GMP). Les nucléotides proviennent de N. B. C. et le RNA de Fluka.

(2) C. A. Bower, *Iowa State Coll. Agric. Res. Bull.*, 362, 1949, p. 963.

(3) G. Durand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1687.

(4) G. Durand, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, suppl. nº 3, 1964, p. 136.

(5) C. A. I. Goring et W. V. Bartholomew, *Soil Sc.*, 74, 1952, p. 149.

(6) R. W. Pearson, A. G. Norman et H. Chung, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 6, 1941, p. 168.

(7) G. Picci, *Ann. Fac. Agr. Univ. Pisa*, 15, 1952, p. 187.

(8) H. T. Rogers, *Soil Sc.*, 54, 1942, p. 439.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

VIROLOGIE. — *L'effet de la méthionine sur le développement d'une souche guanidino-exigeante de poliovirus. Le problème des méthylations dans le cycle viral* [1]. Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

La choline et la L-méthionine, qui diminuent les effets inhibiteurs de la guanidine sur le développement de la souche guanidino-sensible du poliovirus, diminuent l'efficacité de la guanidine pour la souche guanidino-exigeante. La choline et la méthionine sont des agents de transméthylation, ce qui permet de supposer que la guanidine peut intervenir dans une méthylation ayant un rôle dans le cycle viral.

L'effet inhibiteur de la guanidine sur le développement du poliovirus est diminué par la L-méthionine, la L-valine et la choline [[2], [3]]. Une hypothèse a été envisagée selon laquelle les antiguanidines diminueraient l'affinité d'une protéine virale pour la guanidine. Si cette hypothèse correspond à la réalité, les antiguanidines — méthionine, choline, valine — doivent diminuer l'efficacité de la guanidine pour le mutant guanidino-exigeant du poliovirus. Des cellules KB sont infectées avec la souche Loddo guanidino-exigeante du poliovirus I. Après lavage, elles sont mises en suspension dans le milieu de Earle enrichi d'extrait embryonnaire et agitées dans un bain-marie à 36°C. On ajoute ou non de la guanidine et des antiguanidines. On suit la cinétique de la formation d'unités formant des plages (u. f. p.) au cours d'un cycle unique de multiplication virale.

En l'absence de guanidine, il n'y a pas de multiplication du mutant exigeant : celle-ci n'a lieu qu'en présence de guanidine. Au fur et à mesure qu'on en accroît la concentration, la durée de la phase d'éclipse diminue, la vitesse de multiplication augmente ainsi que le nombre de virions formés. Le rendement optimal correspond à une concentration de guanidine de 1 μ mol/ml. A cette concentration l'addition de méthionine diminue le rendement de 20 à 90 % (*voir* tableau ci-contre). Il en est de même aux concentrations infra-optimales de guanidine permettant un rendement compris entre 100 et 10 %. Des résultats analogues ont été obtenus avec la choline (0,3 et 0,03 μ mol/ml). Pour une concentration inhibitrice de guanidine, 4 μ mol/ml, la méthionine augmente le rendement. Ainsi, selon que la guanidine est présente à concentration optimale ou supra-optimale, la méthionine exerce des effets opposés. De plus, l'antagonisme guanidine-antiguanidine n'est pas du type compétitif dans les conditions de nos expériences.

On remarquera qu'aux concentrations infra-optimales de guanidine ne permettant qu'un rendement compris entre 10 et 2 % du maximum, la méthionine ne diminue pas le rendement. Il faut rappeler à ce propos que chez la souche guanidino-sensible, les antiguanidines n'exercent un effet que pour des concentrations relativement faibles de guanidine. Ce n'est pas ici le lieu de discuter de ce phénomène.

TABLEAU I.

Développement de la souche guanidino-exigeante du poliovirus en fonction de la concentration en guanidine et en méthionine.

(Les nombres correspondent au pourcentage de la production d'unités formant des plages au cours d'un seul cycle de développement viral.)

Guanidine (µ mol/ml).	L-méthionine (µ mol/ml) 0.	0,2.	0,4.	0,8.
1	100	80	–	35
0,4	61	9	–	10
0,1	23	16	–	16
1	100	20	19	27
0,25	34	12	13	4
0,1	12	9	13	–
4	12	73	–	–
1	100	27	–	–
0,5	50	12	–	–
4	12	25	–	25
2	100	53	–	89
1	100	78	–	86

Chez la souche guanidino-sensible, la guanidine empêche la formation de la RNA-réplicase [4]; chez le mutant guanidino-exigeant elle est nécessaire pour la formation de l'enzyme [5]. Comment agissent la guanidine et les antiguanidines ?

La choline et la méthionine sont des agents de transméthylation et peut-être aussi la valine. Les méthylguanidines sont moins actives que la guanidine, aussi bien à l'égard de la souche sensible que de la souche exigeante. Les antiguanidines exercent-ils leur action en méthylant la guanidine ? Les techniques les plus sensibles n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de méthylguanidine par les cellules maintenues en présence de méthionine ou de choline et de guanidine [6]. De plus, la méthionine n'empêche pas la pénétration de la guanidine dans les cellules, pénétration qui est une diffusion [6]. Une modification de la guanidine par les antiguanidines semble donc exclue.

Le problème peut être envisagé sous un autre angle. Si les transméthylants sont antiguanidines, la guanidine ne serait-elle pas un antitransméthylant ? Des enzymes existent, capables de méthyler le S-RNA [7]. La méthionine joue un rôle dans la spécificité parasitaire induite par la bactérie hôte du bactériophage λ, rôle attribué à une méthylation du DNA du phage [8]. De plus, le RNA qui résulte de l'activité de la RNA-réplicase du bactériophage f 2 peut être méthylé par des enzymes bactériennes [9]. On en vient ainsi à se demander si des méthylations du RNA viral n'interviendraient pas dans le cycle du poliovirus. Chez la souche guanidino-sensible, une méthylation nécessaire serait empêchée par la guanidine. Chez la souche guanidino-exigeante, une méthylation qui empêcherait le

développement du virus serait supprimée par la guanidine. Selon cette conception, la guanidine affecterait la formation de la RNA-réplicase virale de façon indirecte.

Une seconde hypothèse doit cependant être envisagée. Les groupements amino libres des protéines peuvent être facilement méthylés, guanidinés, acétylés, etc. par voie chimique. De nombreuses polyamines peuvent être, par voie enzymatique, substituées à certains groupes amino libres des protéines [10]. Les groupes N-terminaux des histones du thymus sont acétylés [11] et les histones peuvent, apparemment après leur synthèse, être acétylées ou méthylées, ce qui entraîne une modification de leurs propriétés biologiques [12]. L'activité des enzymes capables de transméthyler et de transaminer les protéines sera, dans certaines limites, gouvernée par la concentration de leurs substrats respectifs. Suivant la concentration absolue et relative de la guanidine et de la méthionine, les groupes amino des protéines, entre autres la RNA-réplicase virale, seraient ainsi soit guanidinés, soit méthylés. Les effets de ces substitutions varieront bien entendu selon la structure de la RNA-réplicase, c'est-à-dire en dernière analyse selon la constitution génétique du virus. L'effet de la guanidine et des antiguanidines dépendrait alors de l'activité d'enzymes cellulaires qui modifieraient une protéine à détermination virale.

Le problème du mode d'action de la guanidine et, d'une manière générale, des effecteurs spécifiques du développement viral n'est, on le voit, pas résolu. Il méritait cependant d'être discuté à la lumière des données nouvelles. Quel que soit le sort des hypothèses qui ont été envisagées, un fait demeure : les substances qui s'opposent à l'action de la guanidine sont des transméthylants. Le problème du rôle des méthylations dans le cycle du poliovirus est ainsi posé.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique, de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique et de la Direction des Recherches et Moyens d'essais.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 949.
(3) A. Lwoff, *Biochem. J.*, 1965 (sous presse).
(4) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 843-849.
(5) H. J. Eggers, E. Reich et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 183-190.
(6) C. Burstein et E. J. Batchelder, *in* A. Lwoff, *Biochem. J.*, 1965 (sous presse).
(7) P. R. Srinivasan et E. Borek, *Science*, 145, 1964, p. 548-553; G. Schmidt, *Ann. Rev. Biochem.*, 33, 1964, p. 667-728.
(8) W. Arber, *J. Mol. Biol.*, 11, 1965, p. 247-256.
(9) L. Shapiro et J. T. August, *J. Mol. Biol.*, 11, 1965, p. 272-284.
(10) D. D. Clarke, M. J. Mycek, A. Neidle et H. Waelsch, *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 1959, p. 338-354.
(11) D. M. P. Phillips, *Biochem. J.*, 80, 1961, p. 40 P.
(12) V. G. Alfrey, R. Faulkner et A. E. Mirsky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 786-794.

*(Service de Physiologie microbienne
Institut Pasteur, Paris.)*

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 8 mars 1965.)

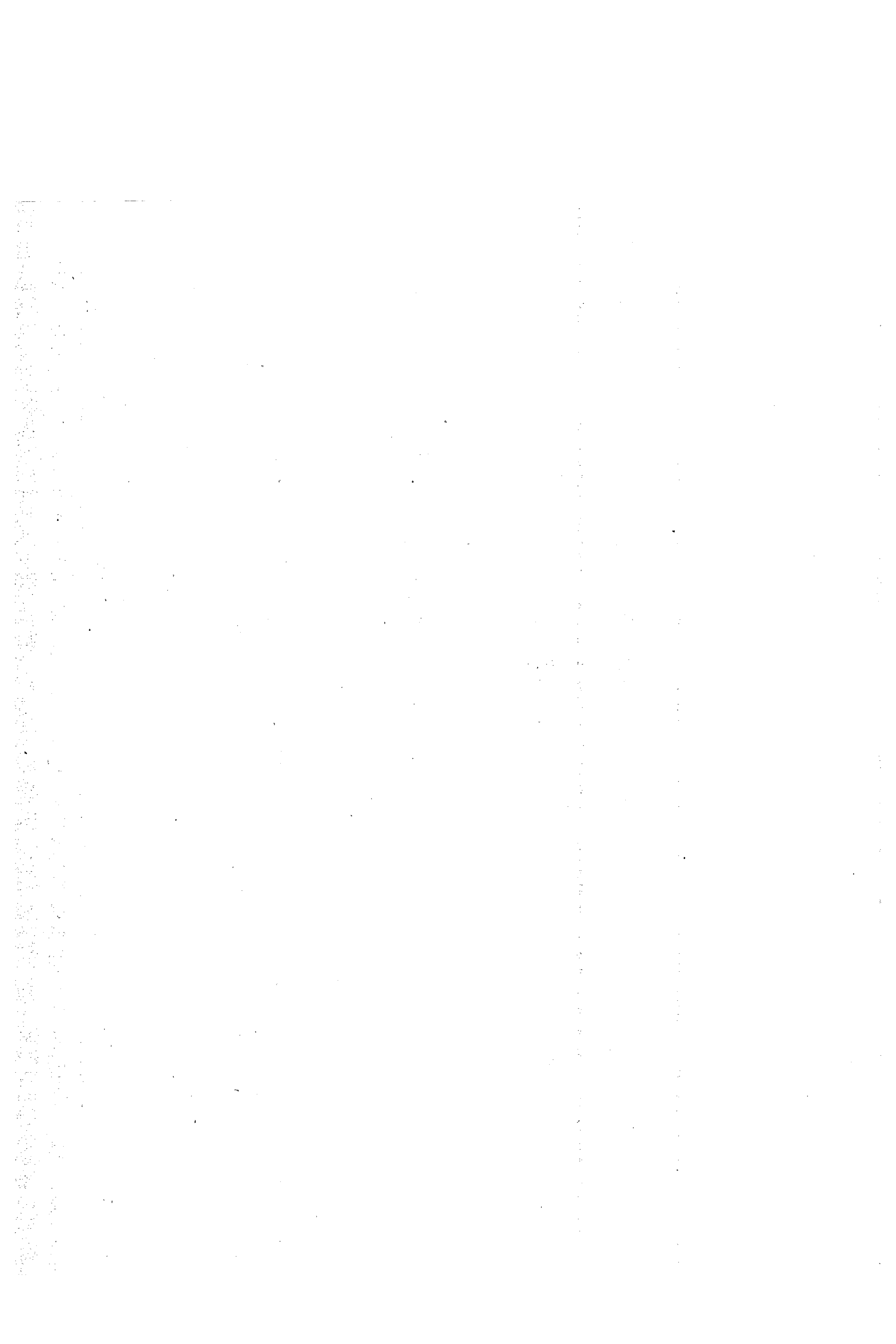
Note présentée le 22 février 1965, de MM. *René Giudicelli*, *Henry Najer* et Mme *Françoise Lefèvre*, Rapports entre structure et activité dans la série des N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes :

Page 2946, 27e ligne, *au lieu de*

LD 3598 $\neq$ guanéthidine $\neq$ LD 3941 $>$ LD 3937

lire

LD 3598 $>$ guanéthidine $\neq$ LD 3941 $>$ LD 3937.



GÉNÉTIQUE HUMAINE. — *Le mosaïcisme des jumeaux monozygotes hétérocaryotes.* Note de MM. **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie, **Charles Salmon**, **Jérôme Lejeune** et **Charles Roux**.

Le monozygotisme hétérocaryote s'accompagne, d'après quatre observations, d'un échange de cellules entre les partenaires. Il en résulte chez le XO d'un couple s. de Turner-garçon normal des cellules XY et chez le XY des cellules XO. Il en résulte de même chez le XO d'un couple s. de Turner-fille normale des cellules XX et chez le XX des cellules XO. En dépit de ce mosaïcisme les phénotypes restent caractéristiques du clone majoritaire : s. de Turner et sujet normal (garçon ou fille). Ces particularités sont communes aux observations publiées. Le monozygotisme en donne une interprétation très valable.

La description d'un couple gémellaire XO-XY qui, pour la première fois, attira l'attention sur la possibilité d'une discordance caryotypique entre monozygotes ([1]) s'est enrichie d'un fait nouveau. La culture de cellules sanguines venant compléter la culture précédente de cellules cutanées révéla dans le sang de XO la présence apparemment exclusive de cellules XY, et dans le sang de XY, de cellules XO (2 XO pour 18 XY). Cette constatation conduit à reconsidérer la valeur des critères de monozygotisme invoqués auparavant ([2]) et à discuter l'origine de ce mosaïcisme.

Critères de monozygotisme. — A. La thèse de monozygotisme ne peut plus faire état de l'identité des phénotypes érythrocytaires ni du comportement « autoplastique » des greffes cutanées réciproques. Elle s'appuie néanmoins sur de nombreuses preuves :

1. Le type gémellaire : selon une information recueillie après nos précédentes publications, l'unité macroscopique du placenta peut être affirmée;

2. Les critères dermatoglyphiques sont, dans l'ensemble, concordants. Quelques détails, en outre, sont discordants, détails dont les rapports possibles avec l'antagonisme phénotypique XY-XO ne peuvent encore être précisés.

Concordance :

a. Figures des pulpes digitales des deux mains, doigt pour doigt, des 2e, 3e, 4e; figures des phalanges et phalangines, doigt pour doigt, des deux mains;

b. Disposition des trois plis de flexion; triradius axial en position *t*; absence de pelote dans l'espace 11; crêtes issues des triradius *a* et *b* des deux mains; orientation des crêtes de l'éminence thénar.

Discordance :

a. Boucle radiale hypothénarienne gauche de XO; figure complexe ou vestige thénarien gauche chez XY;

b. Pelote de l'espace 7 des deux mains de XO; pelote de l'espace 9 des deux mains de XY si l'on estime que la surface délimitée par une génératrice, crête simple issue d'un triradius, est une pelote;

c. Chez XO : à droite, boucle cubitale du pouce et boucle cubitale de l'auriculaire. Chez XY : à droite, tourbillon double boucle du pouce et tourbillon raquette de l'auriculaire; à gauche, boucle cubitale du pouce et de l'auriculaire.

3. La concordance de l'indice de segmentation nucléaire des granulocytes (ISN); la corrélation de la formule d'Arneth entre monozygotes ($r = 0{,}802$) est en effet beaucoup plus grande qu'entre dizygotes ($r = 0{,}419$).

4. La recherche d'une double population sanguine chez ces jumeaux a été effectuée.

a. Dans un premier temps cette recherche a été faite à l'aide de cinq sérums (tableau I) en utilisant des suspensions de faible concentration et des témoins artificiels comportant 10 % d'hématies non agglutinables :

TABLEAU I.

Recherche de double population chez les jumeaux ♂ normal-♀ s. de Turner.

1. *Sérum anti-*A *de série :*			
Témoin A_1.....	+ + +	Témoin 90 % A_1, 10 % O........	+ ± +
♀...........	+ + +	♂...........................	+ + +
2. *Sérum anti-*M *:*			
Témoin MN....	+ + +	Témoin 90 % MN, 10 % N.......	+ ± +
♀...........	+ +	♂...........................	+ + +
3. *Sérum anti-*N *:*			
Témoin MN....	+ + +	Témoin 90 % MN, 10 % M.......	+ ± +
♀...........	+ + +	♂...........................	+ + +
4. *Sérum anti-*D *:*			
Témoin D +...	+ + +	Témoin 90 % D +, 10 % D —...	+ ± +
♀...........	+ + +	♂...........................	+ + +
5. *Sérum anti-*s *:*			
Témoin Ss.....	+ +	Témoin 90 % Ss, 10 % SS.......	± +
♀...........	+ +	♂...........................	+ +

Les signes + + et + + + indiquent l'intensité de l'agglutination. Les signes + ± + indiquent l'existence d'une double population.

Cette technique n'a mis en valeur de double population évidente ni chez le garçon ni chez le s. de Turner.

b. Cependant l'agglutinabilité par le sérum anti-M des hématies du s. de Turner ne paraissant pas totale, un contrôle supplémentaire a été effectué par méthode quantitative. Cette mesure a montré que l'agglutinabilité des hématies du s. de Turner était de 90 %. Mais cette constatation, d'après les résultats obtenus chez les témoins (tableau II) n'a pas

de valeur statistique. Cette épreuve n'a donc pas permis de prouver la présence d'une double population chez le garçon ni chez le s. de Turner. Elle ne modifie pas la conclusion initiale de gémellité monozygote.

TABLEAU II.

Recherche de double population par anti-M.

Témoin MN	91 % d'hématies agglutinées		
Témoin N	0	»	»
Témoin 90 % MN + 10 % N	84	»	»
Père MN	98	»	»
Mère MN	96	»	»
♂ MN	95	»	»
♀ MN	90	»	»

Pourcentage d'agglutinabilité de 300 000 hématies/mm³, à 22°C, dans les conditions techniques de la mesure du N_4 de Filitti-Wurmser et coll. (12).

B. La thèse de monozygotisme peut aussi tirer argument des difficultés de la thèse de dizygotisme. Celle-ci devrait non seulement s'accommoder des faits ci-dessus mais encore expliquer l'apparition chez deux faux jumeaux du mosaïcisme XO/XY, c'est-à-dire invoquer :

1. Dans le cas de mosaïcisme sanguin seul, le développement d'une circulation croisée assez précoce pour permettre au niveau des centres hémopoïétiques la greffe réciproque d'hémocytoblastes XO chez XY et XY chez XO, et au niveau des centres lymphopoïétiques la greffe réciproque de lymphocytes. Puis une tolérance qui permette à ces greffes de réaliser chez l'un et l'autre dizygotes une chimère encore active 20 ans plus tard.

Or les anastomoses interplacentaires trouvées parfois entre dizygotes humains sont tardives (5e ou 6e mois). Ces conditions expliquent la rareté des chimères sanguines, durables ou temporaires (3) entre faux jumeaux.

2. Dans le cas de mosaïcisme cutané et sanguin, décelé par de nouvelles observations (*cf.* paragraphe suivant), la coïncidence chez l'un et l'autre d'un trouble de ségrégation réalisant une même anomalie caryotypique.

C. Une preuve complémentaire du monozygotisme hétérocaryote est la publication depuis notre première communication de quatre observations nouvelles : garçon trisomique 21-garçon normal (obs. II) (4); s. de Turner-garçon normal (obs. III) (6); s. de Turner-fille normale (obs. IV) (7); s. de Turner-fille normale (obs. V) (8). Les observations II et IV concernent des grossesses monochoriales et diamniotiques. Or un mosaïcisme partagé XO/XY fut trouvé dans l'observation III et XO/XX dans les observations IV et V. L'observation II a pu être étudiée par caryotype cutané seul. Celui-ci ne révéla pas de mosaïcisme. L'état du trisomique 21 aujourd'hui décédé ne permit pas son contrôle sanguin.

Une seconde observation préliminaire garçon trisonomique 21-garçon normal (9) apparut, après étude complémentaire, concerner un couple dizygote (10).

Les observations III, IV et V, à l'image de l'observation I, se distinguent par l'opposition phénotypique des jumeaux appariés en dépit de leur mosaïcisme de même type.

MONOZYGOTISME ET MOSAÏCISME. — A. Le monozygotisme hétérocaryote a été expliqué [(1), (2)] par un trouble de ségrégation chromosomique blastomérique. L'une des hypothèses est celle de la perte d'un chromosome « traînard ».

Elle explique la réalisation à partir d'un zygote XY, d'un blastomère XY et d'un autre XO par perte d'un Y; à partir d'un zygote XX d'un blastomère XX et d'un XO; à partir d'un zygote triploïde 21 d'un blastomère triploïde 21 et d'un diploïde 21.

Une autre hypothèse est celle de l'élimination d'une cellule présumée défavorisée : zygote diploïde 21 donnant deux blastomères diploïdes 21 dont l'un sera l'origine d'une cellule triploïde 21 viable et d'une haploïde 21, éliminée.

B. Ces origines d'hétérocaryotes sont compatibles avec la réalisation de deux types de mosaïcisme gémellaire. L'un contemporain de la séparation des ébauches gémellaires; l'autre postérieur à cette séparation.

1. Antérieur : Les trois observations qui mentionnent les caractères placentaires signalent toutes qu'il s'agit de gémellité monochoriale. Plutôt qu'une séparation blastomérique très précoce qui pourrait conduire à la formation de placentas distincts, l'unité placentaire suppose une scission du bouton embryonnaire ou, plus exceptionnelle, de la plaque embryonnaire. Théoriquement, le mosaïcisme gémellaire consécutif à la scission d'un bouton embryonnaire formé de deux clones différents est soumis à de nombreux facteurs de variabilité.

Les uns tiennent au développement du bouton embryonnaire; aux mouvements cellulaires qui modifient les rapports initiaux des blastomères de caryotype différent; qui déplacent les diverses régions de l'embryon les unes par rapport aux autres; à la sélection préférentielle qui peut favoriser un clone au détriment de l'autre. Un tel processus sélectif peut, en effet, apparaître *in vitro* (11).

Les autres tiennent à l'orientation du plan de scission. Théoriquement, cette scission pourrait séparer deux clones encore quasi distincts, car formés chacun de cellules homocaryotes réunies par une affinité réciproque ou adjoindre à l'un des clones plus ou moins des cellules de l'autre.

2. Postérieur : Ce mosaïcisme postérieur à l'individualisation gémellaire n'est autre que la conséquence de la circulation sanguine embryo-choriale commune aux deux monozygotes dès le début de la 4e semaine qui suit la fécondation.

Cette circulation croisée rend possible un échange de cellules souches sanguines et leur greffe au niveau des centres hémopoïétiques et lympho-

poïétiques. Cet échange risque de ne pas être équivalent puisque l'un des jumeaux, défavorisé, peut transfuser son partenaire.

COMMENTAIRES. — A. Le mosaïcisme surajouté au monozygotisme hétérocaryote nous semble donc relever de deux mécanismes. Le premier est le moment et l'orientation du clivage du bouton embryonnaire. Le second est l'échange cellulaire qui débute avec la circulation commune aux deux embryons.

Nous retenons ce double mécanisme, car il permet d'expliquer les particularités essentielles des observations de gémellité hétérocaryote par la précocité, la localisation, l'étendue du clone secondaire.

1. Le clivage du bouton embryonnaire de l'observation I, garçon normal-s. de Turner ([1]), aurait séparé de façon quasi totale le clone XO de XY. Le mosaïcisme gémellaire résulterait des seules greffes consécutives à la circulation croisée. Tout s'est passé en effet comme si l'avenir de l'un et l'autre jumeaux déterminé par le clone principal n'avait pas été influencé par le clone secondaire, en raison de la topographie et de l'intervention tardive de celui-ci.

2. Le clivage aurait attribué au sujet XY de l'observation III, garçon normal-s. de Turner ([6]), les cellules XO trouvées par culture de peau; la greffe par voie sanguine, les cellules XO trouvées par culture de sang. Cette greffe réciproque aurait attribué à XO des cellules XY décelées par culture de sang (9 XY pour 81 XO).

3. La constitution et le clivage du bouton embryonnaire de l'observation IV, fille normale-s. de Turner avec souffrance cérébrale ([7]), auraient attribué au s. de Turner une formule XO ectoblastique majoritaire (24 cellules cutanées à 45 chromosomes pour 4 à 46) et une formule XX gonadique majoritaire. Le contrôle *post mortem* de cette enfant à 3 ans 10/12 montra, en effet, qu'ovaires avec follicules primordiaux, utérus et trompes coïncidaient avec les organes génitaux externes normaux. Chez la jumelle normale, la proportion des cellules cutanées était à l'avantage des XX : 25 à 46 chromosomes pour 21 à 45. Par contre, la culture de sang révéla, chez le s. de Turner et chez sa sœur normale, un mosaïcisme équivalent : 15 à 45 chromosomes et 33 à 46 chez la première; 17 à 45 et 31 à 46 chez la seconde.

B. Ces mosaïcismes gémellaires révélés par l'étude du monozygotisme hétérocaryote ont un intérêt indéniable. Ils apportent de nouvelles preuves des rapports qui existent entre les caractéristiques chronologiques et spatiales des mosaïcismes et leurs conséquences phénotypiques.

Ils s'accompagnent d'une opposition phénotypique gémellaire constante qui se distingue de la variabilité phénotypique des exemples individuels de ces mêmes mosaïcismes ([13]).

Ils suggèrent l'existence, indiscernable chez des monozygotes normaux, d'échanges par voie sanguine de cellules souches. Ces échanges suivis de greffes peuvent avantager l'un des partenaires aux dépens de l'autre.

Ils ne provoquent pas de signes de free-martinisme. Ceux-ci font défaut chez le s. de Turner en « parabiose » avec un frère normal [(1), (6)]. L'observation I rapporte en effet que l'appareil génital est celui d'un s. de Turner anovarien typique sans signes de masculinisation : périnée féminin, utérus, trompes. Cette indifférence à l'égard de substances inductrices de stimulation wolfienne et d'inhibition mullérienne sécrétées par le fœtus XY, tient peut-être à la constitution caryotypique anormale XO des tissus « compétents ». Une indifférence analogue de territoires XO pourrait expliquer l' « habitus turnérien » de l'une des jumelles de la première observation XO/XX (7) en dépit d'ovaires avec follicules primordiaux dans un stroma normal.

Le monozygotisme hétérocaryote enrichit la gémellité humaine d'un nouveau type jusqu'alors totalement inconnu. Il s'accompagne d'un mosaïcisme partagé entre les partenaires monozygotes. Ceux-ci malgré cette homologie caryotypique gardent un phénotype caractéristique du clone majoritaire. Ces particularités explicables par le monozygotisme sont, en retour, une preuve complémentaire de celui-ci (14).

(1) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade, P.-L. Chigot et Ch. Salmon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2945.

(2) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade et Ch. Salmon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4786.

(3) R. Turpin, Ch. Salmon et J. Cruveiller, *Rev. franç. clin. et biol.*, 8, 1959, p. 809-811.

(4) J. Lejeune, J. Lafourcade, K. Schärer, E. de Wolff, Ch. Salmon, M. Haines et R. Turpin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4404.

(5) E. de Wolff, K. Schärer et J. Lejeune, *Helv. pædiat. Acta*, 17, 1963, p. 30.

(6) T. Dent et J. H. Edwards, *Proceedings of the XIe int. Congress of genetics*, La Haye Hollande, septembre 1963.

(7) M. Mikkelsen, A. Frøland et J. Ellebjerg, *Cytogenetics*, 2, 1963, p. 86-98.

(8) J. H. Edwards, Communication personnelle, 1965.

(9) J. W. Bruins, J. B. Van Bijlsma et L. E. Nijenhuis, *XIe Int. Congress of genetics*, La Haye Hollande, septembre 1963.

(10) L. E. Nijenhuis, Communication personnelle, 1965.

(11) J. Lejeune et R. Turpin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3148.

(12) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et E. Wurmser, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 419.

(13) R. Turpin, chap. IX et X *in* R. Turpin et J. Lejeune, *Les chromosomes humains (caryotype normal et variations pathologiques)*, Gauthier-Villars, Paris, 1965, 536 pages.

(14) Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat no 6885 r) et du National Institute of Health (contrat no B 4322).

(Institut de Progenèse,
15, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 AVRIL 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL

CORRESPONDANCE.

L'**ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO** signale que le prix **MODESTO PANETTI** sera réservé cette année à des travaux de mécanique appliquée dont le lauréat recevra 1 500 000 lires et une médaille d'or. Elle invite l'Académie à lui présenter une suggestion avant le 31 mai 1965.

L'Académie est informée du **COLLOQUE INTERNATIONAL**, organisé par le Collège de France, du 28 juin au 3 juillet 1965, à l'occasion du centenaire de la parution de l'Ouvrage de **CLAUDE BERNARD** : *L'Introduction à l'Étude de la Médecine Expérimentale.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PAUL LÉVY** offre en hommage à l'Académie, *Systèmes Laplaciens de variables aléatoires*, extrait du *Journal de Mathématiques pures et appliquées.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Archives Internationales de physiologie et de biochimie : *Constituants osmotiquement actifs des muscles adducteurs de* Gryphaæ angulata *adaptée à l'eau de mer ou à l'eau saumâtre,* par S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, GH. DUCHATEAU-BOSSON, CH. JEUNIAUX et M. FLORKIN.

2° Id. *Sur le mécanisme de la régulation de la concentration intracellulaire en acides aminés libres, chez* Eriocheir Sinensis, *au cours de l'adaptation osmotique,* par MARCEL FLORKIN, GH. DUCHATEAU-BOSSON, Ch. JEUNIAUX et E. SCHOFFENIELS.

3° Conseil International des Unions scientifiques. Union Géodésique et Géophysique Internationale. Association de Séismologie et de Physique de l'intérieur de la Terre : *Comptes rendus des séances de la XIIIe conférence* réunie à Berkeley du 19 au 31 août 1964.

4° *Sveriges Statskalender* 1965.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Moureu** signale la présence de M. **Stig Veibel**, Correspondant de l'Académie, Professeur de Chimie à l'Université Technique du Danemark. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jean Lecomte** est désigné pour représenter l'Académie au **XXe Congrès de Chimie pure et appliquée** qui se tiendra à Moscou du 12 au 18 juillet 1965.

Dans la formation d'une liste de candidats pour chacun des trois postes d'astronomes titulaires de l'*Observatoire de Paris* vacant ou récemment créés :

Poste A *déclaré vacant :*

— pour la première ligne, M. *Bernard Guinot* obtient 32 suffrages;
— pour la seconde ligne, M. *Roger Cayrel* obtient 29 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Bernard Guinot**
En seconde ligne............... M. **Roger Cayrel**

Poste B *créé au Budget de* 1964 :

— pour la première ligne, M. *Raymond Michard* obtient 31 suffrages;
— pour la seconde ligne, M. *Jean-Louis Steinberg* obtient 31 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Raymond Michard**
En seconde ligne........... M. **Jean-Louis Steinberg**

Poste C *créé au Budget de* 1965 :

— pour la première ligne, Mme *Renée Hermann* obtient 26 suffrages;
— pour la seconde ligne, M. *Audouin Dollfus* obtient 26 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne............ Mme **Renée Hermann**
En seconde ligne............. M. **Audouin Dollfus**

DÉPLACEMENTS DE SÉANCES.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 21 avril au lieu du lundi 19.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Remarque sur des théorèmes de changement d'anneaux.* Note (*) de M. **Jean-Bernard Castillon**, présentée par M. René Garnier.

On montre la validité de théorèmes de changement d'anneaux sous des hypothèses moins restrictives que celles faites habituellement.

1. Les théorèmes de comparaison de dimension homologique par changement d'anneaux sont énoncés par exemple dans (¹) dans le cadre suivant :

— On considère un anneau R à élément unité et l'anneau $R^* = R/(x)$, où x est un élément de R satisfaisant aux conditions :

(1) x est dans le centre de R;

(2) x est non inversible et non diviseur de zéro à droite et à gauche.

On se propose de remarquer qu'on peut remplacer (1) par la condition plus faible

(1') l'idéal à gauche Rx est bilatère, [il sera noté (x)], ou, ce qui est équivalent, les conditions (1) et (2) par la condition

(3) x n'est pas diviseur de zéro et il existe un automorphisme ρ de R tel que $rx = x\rho(r)$ pour tout r de R.

— L'hypothèse (3) est supposée satisfaite dans la suite. Nous suivrons l'exposé (¹), numérotations comprises et n'expliciterons que les modifications à apporter aux démonstrations.

2. Théorème 1.3. — *Soit* A *un* $R/(x) = R^*$*-module à gauche différent de* 0. *Supposons* $d_{R^*}(A) = n < \infty$. *Alors* $d_R(A) = n + 1$.

La notation d désigne la dimension homologique. La démonstration est identique à celle de (1).

Théorème 1.4. — *Si* $D(R^*) = n < \infty$, *alors* $D(R) \geqq n + 1$.

La notation D désigne la dimension homologique globale. Démonstration identique.

Théorème 1.5. — *Soient S un anneau à élément unité,* ρ *un automorphisme de* S, R *l'anneau défini comme suit :*

— *le groupe abélien sous-jacent est celui de l'anneau* $S[x]$ *des polynomes en une indéterminée* x *à coefficients dans* S;

— *la multiplication est définie de manière naturelle par la condition* $sx = x\rho(s)$ *pour tout* s *de* S.

Alors $D(R) = D(S) + 1$.

On note $S[x]_\rho$ l'anneau R défini ci-dessus et si A est un S-module à gauche, on désigne par $A[x]_\rho$ l'ensemble des expressions $\sum x^i a_i$, où a_i appartient à A. On munit $A[x]_\rho$ d'une structure de $S[x]_\rho$-module à gauche en définissant de manière naturelle la structure de groupe abélien et en posant

$$x\left(\sum x^i a_i\right) = \sum x^{i+1} a_i \quad \text{et} \quad s\left(\sum x^i a_i\right) = \sum x^i \rho^i(s)\, a_i$$

si s appartient à S.

Il est clair que le S-module $A[x]_\rho$ est la somme directe des S-modules A_i ($i \geqq 0$) déduits de A par les changements d'anneaux définis par les isomorphismes ρ^i.

Il en résulte que la S-projectivité de A est équivalente à la R-projectivité de $A[x]_\rho$ et donc que $D(S[x]_\rho) \geqq D(S) + 1$.

Reste à prouver l'inégalité inverse. Soit M un $S[x]_\rho$-module à gauche. Le $S[x]_\rho$-module à gauche $N = M[x]_\rho$ construit à partir du S-module sous-jacent à M s'identifie à l'ensemble des suites finies $(m_0, \ldots, m_i, \ldots)$ d'éléments de M avec les produits

$$x(m_0, m_1, \ldots) = (0, m_0, m_1, \ldots),$$
$$s(m_0, m_1, \ldots, m_i, \ldots) = (sm_0, \rho(s)\, m_1, \ldots, \rho^i(s)\, m_i, \ldots).$$

L'application $(m_0, \ldots, m_i, \ldots) \rightsquigarrow \sum x^i m_i$ est un morphisme de $S[x]_\rho$-modules à gauche dont le noyau K est le sous-module des éléments de la forme

$$(xm_0, xm_1 - m_0, \ldots, xm_{i+1} - m_i, \ldots).$$

On définit un isomorphisme de N sur le $S[x]_\rho$-module à gauche $K_{\rho-1}$ déduit de K par le changement d'anneaux défini par l'isomorphisme ρ^{-1} en faisant correspondre à l'élément $(m_0, m_1, \ldots, m_i, \ldots)$ l'élément $(xm_0, xm_1 - m_0, \ldots, xm_{i+1} - m_i, \ldots)$.

Il en résulte que $d_R(N) = d_R(K_{\rho-1})$. Mais il est clair que $d_R(K_{\rho-1}) = d_R(K)$ et donc $d_R(N) = d_R(K)$. La démonstration s'achève comme dans [1].

Corollaire. — *Soient* $\rho_1, \ldots, \rho_n$ *des automorphismes de* S *qui commutent. Soit* R *l'anneau défini comme suit* : $R = R_n$ *si* $R_0 = S$ *et* $R_i = R_{i-1}[x_i]_{\bar\rho_i}$ *où* $\bar\rho_i$ *prolonge* ρ_i *de manière naturelle. Alors,* $D(R) = D(S) + n$.

3. Théorème 1.7. — *Soit* A *un* R-*module dont* x *ne soit pas diviseur de zéro. Alors* $d_{R^*}(A/xA) \leqq d_R(A)$.

Démonstration identique à celle de [1].

Théorème 1.9. — *On suppose de plus* R *noethérien à gauche et* x *dans le radical de Jacobson de* R. *Alors,* $d_{R^*}(A/xA) = d_R(A)$.

Démonstration identique.

THÉORÈME 1.10. — *Mêmes hypothèses que dans* 1.9. *Si* $D(R^*) = n$, *alors* $D(R) = n + 1$.

Démonstration identique.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) I. KAPLANSKY, *Homological dimension of rings and modules*, Univ. of Chicago, 1959.

(*La Colombière D, route de Ganges, Montpellier, Hérault.*)

ALGÈBRE. — *Demi-groupe et catégorie modulaires.*

Note (*) de M. **Jacques Lévy-Bruhl**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Conséquences d'un axiome de modularité dans des demi-groupes et catégories partiellement ordonnées. Généralisation de théorèmes d'isomorphisme. Application à certains diagrammes.

1. *Axiomes.* — (i) Quand le produit ab est défini, il est unique $(a, b \in E)$. De plus, $\exists\, a(bc) \Leftrightarrow \exists\, (ab)\, c \Rightarrow a(bc) = (ab)\, c$; et $\exists\, (ab)$ et $bc \Rightarrow \exists\, a(bc)$.

(ii) E est un demi-treillis, d'opération $\wedge$, de relation d'ordre $\leqq$, telle que $a \leqq b \Rightarrow ac \leqq bc$ et $ca \leqq cb$ (désormais tous les produits écrits seront supposés définis.

(iii) $\forall a \in E$, $\exists\, a^0$ unique, tel que $(a^0)^0 = a$; $a \leqq b \Rightarrow a^0 \leqq b^0$; $(ab)^0 = b^0 a^0$ [(3) et (4)].

(iv) On a l'inclusion modulaire $(ab \wedge x) \leqq (a \wedge xb^0)\ (b \wedge a^0 x)$ (5).

(v) $\forall a \in E$, $\exists A'$ et A'' neutres dans E tels que $aA' = A''a = a$.

(vi) $\exists\, o \in E$, tel que $o = a.\, o = oa$, $\forall a \in E$.

Exemples. — *a.* E est un demi groupe s'il vérifie (i), une catégorie [(i) et (v)];

b. E sera dit modulaire s'il vérifie (i) à (iv); *c.* En posant $a = a^0$, un demi-groupe abélien vérifie [(i), (iii)], un demi-treillis [(i), (ii), (iii)], un demi-groupe abélien $\wedge$ demi-réticulé [(i), (ii), (iii)]. Un treillis est modulaire (avec $. = \vee$) si et seulement s'il vérifie [(i), (ii), (iii), (iv)]; s'il a un élément minimal, il vérifie (v); *d.* L'ensemble des parties d'un groupe, la classe des relations binaires vérifient [(i) à (vi)] en posant $a^0 = a^{-1}$ (complexe ou relation réciproque), et o la partie ou la relation vide; *e.* Si F vérifie (i) et est ordonné, $E = F \times F$ vérifie [(i), (iii)] en posant $(a, b)^0 = (b, a)$ et $(a, b)\ (c, d) = (ac, db)$, $(a, b) \leqq (c, d) \Leftrightarrow (a \leqq c$ et $b \leqq d)$; Si C_1 et C_2 sont deux catégories duales, $a \to \underline{a}$ l'application canonique de C_i sur C_j $(i \neq j = 1, 2)$, $A = \underline{A}$ pour tout élément neutre, alors $E = (C_1 \cup C_2 \times C_1 \cup C_2)$ vérifie [(i), (iii)] en posant $(a, b)\ (c, d) = (ac, bd)$ et $(a, b)^0 = (\underline{b}, \underline{a})$. On peut alors plonger C_1 dans E, en identifiant a et (a, a).

2. *Conséquences de la modularité* (iv). — 1° Si E vérifie [(i) à (iv)] :

a. $x \leqq xb^0$, $a^0 x \leqq x$, $ax \leqq x$, $a \leqq x \Rightarrow a(b \wedge x) = (ab) \wedge x$ (Dedekind);

b. $a(b \wedge c) \leqq ab \wedge ac \leqq a(b \wedge a^0 ac) \leqq ab \wedge aa^0 ac$;

c. $(b \wedge c)\, a \leqq ba \wedge ca \leqq (b \wedge caa^0)\, a \leqq ba \wedge caa^0 a$;

d. $(b \wedge a^0 ac) \leqq b \wedge c \Rightarrow a(b \wedge c) = ab \wedge ac$;

$(b \wedge ca^0 a) \leqq b \wedge c) \Rightarrow (b \wedge c)\, a = ba \wedge ca$;

e. $(ab \wedge x) \leqq xb^0 b \wedge x$;

$(ab \wedge x) \leqq aa^0 x \wedge x$; $(ab \wedge x) \leqq xb^0 a^0 x \wedge x$;

f. $ab \leqq a \Rightarrow ab = a(b \wedge a^0 a)$.

2° Si E vérifie [(i) à (v)], et si $a \in \text{Hom}\,(A', A'')$,

$$pr_1(a) = a^0 a \wedge A', \qquad pr_2(a) = aa^0 \wedge A'',$$

a. $a \leqq b \Rightarrow pr_1(a) \leqq pr_1(b)$;
b. $a = a . pr_1(a) = pr_2(a) . a$;
c. $pr_2(a) = pr_1(a^0)$; $pr_1(a) = pr_2(a^0)$;
d. $a \leqq aa^0 a$;
e. $A' \wedge xa \leqq pr_1(a)$, $\forall x$;
f. $pr_1(xa) \leqq pr_1(a)$;
g. $pr_1(a) \leqq pr_1(b) \Leftrightarrow a \leqq ab^0 b$;
h. $a(b^0 b \wedge A') = ab^0 b \wedge a$;
i. $(pr_1(a))^2 = pr_1(a)$;
j. $ax = a$, $x \leqq A' \Rightarrow x \leqq pr_1(a)$;
k. $x \wedge a \leqq xx^0 a \wedge ax^0 a$;
l. $ba = b(pr_1 b \wedge pr_2 a)\, a$;
m. $pr_1 ba = pr_1(pr_1 b) . a$.

3. *Conséquences de* [(i) à (v)]. — Les définitions et résultats de ([3]) sont admis dans tout ce qui suit.

1° *a*. $a \in$ IG et a inversible à gauche $\Rightarrow a \in$ ID;
b. $a \in$ SG et a inversible à droite $\Rightarrow a \in$ SD;
c. Si a est une application inversible, son inverse unique est a^0;
d. Tous les inverses à gauche d'une injection sont surjectifs à droite;
e. Tous les inverses à droite d'une surjection sont injectifs à droite;
f. $c = ba$, $b \in$ SG $\cap$ ID, $c \in$ SD $\Rightarrow a \in$ SD;
g. $c = ba$, $a \in$ SD $\cap$ IG, $c \in$ ID $\Rightarrow b \in$ ID;
h. g application, gf et hg bijections $\Rightarrow f, g, h$ bijections;
i. Si parmi hgf, gfh, hfg deux sont des bijections et le troisième une surjection, f, g, h sont des bijections.

2° Si i^0 et j^0 sont des injections, l'équation $j^0 x = ai^0$ a une solution unique $x = jai^0$ si et seulement si $j^0 jai^0 = ai^0 \Leftrightarrow j^0 jai^0 i = ai^0 i$. Le couple d'éléments neutres (ii^0, jj^0) est dit partie stable pour a.

3° Si $i^0 \in$ Hom (B, A) est une injection, nous poserons $B = ii^0 = A//i$. Si $s \in$ Hom (A, B) est une surjection, nous poserons $B = A/s = ss^0$.
a. $i^0 i \leqq j^0 j$ (i^0 et j^0 injections) $\Rightarrow ji^0$ injection et $A//i = (A//j)//ji^0$;
b. $s^0 s \leqq t^0 t$ (s, t surjections) $\Rightarrow ts^0$ surjection et $A/t = (A/s)/ts^0$;
c. $(A//i)//j = A//(ji)$ (i^0 et j^0 injections);
d. $(A/s)/t = A/(ts)$ (s et t surjections).
Nous dirons que $B = A//i$ est une partie de A, que A/s est un quotient de A.
e. Les relations entre objets « B est une partie de A », « B est un quotient de A » sont réflexives et transitives.

4. *Images*. — Nous supposerons les axiomes [(i) à (v)] et
(vii) a entier et symétrique $\Rightarrow a = i^0 i$, où i est une injection;
a équivalence $\Rightarrow a = s^0 s$, où s est une surjection.

Nous désignerons par $a\,(A//i)$ [image de $A//i$, où $a \in$ Hom (A, B)], tout objet $jj^0 = B//j$ tel que $pr_2(ai^0) = j^0 j$. Cette image de $A//i$ par a est définie à une bijection près.

1° $a(\mathrm{A}) = jj^0 \Leftrightarrow j^0$ est une injection, $a = j^0 ja$ et $ja \in \mathrm{SD}$.

2° *a.* $a(\mathrm{A}//i)$ est partie de $a(\mathrm{A})$; *b.* $(ba)\,(\mathrm{A}//i)$ et $b(a\,(\mathrm{A}//i)$ sont en bijection.

3° Si $is^0 si^0 = s'^0 s'$ (s', surjection), on a

$$(\mathrm{A}//i)/s' = (\mathrm{A}/s)//(s' i^0 s^0).$$

4° Si $f \in \mathrm{Hom}\,(\mathrm{A}, \mathrm{B})$ est une application, et $f^0 f = s^0 s$ et $s'^0 s' = if^0 fi^0$:
a. $f(\mathrm{A}//i)$ et $(\mathrm{A}//i)/s'$ sont en bijection; *b.* $f(\mathrm{A}//i)$ et $ff^0 f(\mathrm{A}//i)$ sont en bijection.

5° Si $r \in \mathrm{Hom}\,(\mathrm{A}, \mathrm{A})$ est une équivalence, $\mathrm{A}//j$ est une partie de $r(\mathrm{A}//j)$. Si $r(\mathrm{A}//j) = \mathrm{A}//i$, s la surjection définie par $s^0 s = iri^0$, alors sij^0 est une surjection, et $(\mathrm{A}//j)/sij^0$ est en bijection avec $r(\mathrm{A}//j)/s$.

6° Soient quatre équivalences dans A, $a \leqq b \leqq c$ et $a \leqq b' \leqq c$, et B une partie de A. On pose $b(\mathrm{B}) = c(\mathrm{B})//p = \mathrm{A}//i$, et $c(\mathrm{B}) = \mathrm{A}//j$, où i^0, j^0, p^0 sont des injections. Si s et t' sont les surjections définies par $s^0 s = iai^0$, $t'^0 t' = jb'j^0$:

a. $t' p^0 s^0 \in \mathrm{Hom}\,(b(\mathrm{B})/s,\, c(\mathrm{B})/t')$ est une application; *b.* Si $bb' = c (= b' b)$, $t' p^0 s^0$ est une surjection; *c.* Si $b \wedge b' = a$, et $ib'i^0 \leqq ibi^0$, $t' p^0 s^0$ est une injection ([2]).

7° Si quatre équivalences dans A, $u \leqq v$, $u' \leqq v'$ sont telles que $uv' = vu'$, $u'v = v'u$, $u \wedge v' = v \wedge u'$ (couples correspondants), soit B une partie de A telles que les équivalences induites dans $(v \wedge v')\,\mathrm{B}$ par u et u' soient contenues dans l'équivalence induite par $(v \wedge v')$, alors les quotients de $v'(\mathrm{B})$ par l'équivalence induite par v', et de $v(\mathrm{B})$ par l'équivalence induite de u, sont en bijection ([2]).

Ces résultats généralisent les théorèmes d'isomorphisme des structures [([3]), VII], en ce sens qu'il suffit dans un groupoïde par exemple de poser $h(a \,\mathrm{T}\, b) = f(a) . g(b)$, avec la condition 2′ de [([3]), VI] pour établir un homomorphisme au sens général (avec f, g, h distincts).

5. *Diagrammes.* — Désignant par $\binom{ij}{kl}$ le morphisme élément de Hom (ij, kl) d'un diagramme commutatif, les axiomes (i), (ii), (v), (vi) montrent, par exemple : $\binom{11}{21}$ inversible à droite, $\binom{12}{22}$ simplifiable à gauche, $\binom{14}{24}$ non diviseur de o à gauche, $\binom{12}{13}\binom{11}{12} = 0$, $\binom{12}{13}, \binom{13}{14}$ et $\binom{21}{22}, \binom{22}{23}$ exacts, alors $\binom{13}{23}$ est non diviseur de o à gauche (lemme des 4 faible). Le lemme 3×3 se démontre de manière analogue.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles*, Hermann, Paris, 1954, XVII, chap. II, n° 1212.

([2]) A. Chatelet, *Ann. Éc. Norm. sup.*, 64, 1948, p. 339-366.

([3]) Lévy-Bruhl, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1669.

([4]) D. Puppe, *Math. Ann.*, 148, 1962, p. 1-30.

([5]) J. Riguet, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 76, 1948, p. 114-155.

(*Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sur la n-cohomologie non abélienne.*
Note (*) de M. **Paul Dedecker**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Comparaison des résultats de J. Giraud et de l'auteur. Un résultat inédit de F. Kamber et une conjecture relative à la n-cohomologie non abélienne, $n \geqq 3$. Lien avec les travaux de N. Yoneda et les recherches en cours en collaboration avec A. Frei, F. Kamber et D. Leborgne.

1. Dans deux Notes [1] J. Giraud vient de développer une cohomologie non abélienne de dimension 2. La première Note introduit un formalisme hermétique, renvoyant à des articles secrets ou non publiés, et ne vise guère à faciliter la tâche d'un lecteur éventuel. La seconde, consacrée plus spécialement au foncteur H^2, ignore la définition donnée ici-même par l'auteur dès 1958 [2] et développée au *Canadian Journal* [3] et dans ces *Comptes rendus* [4].

2. Considérons le foncteur H^2 de Giraud. Pour une suite exacte $1 \to A \xrightarrow{a} B \xrightarrow{b} C \to 1$ on veut mesurer l'obstruction de l'image de l'application $H^1(B) \xrightarrow{b_1} H^1(C)$ et Giraud définit pour cela un ensemble $O(b)$ muni d'un sous-ensemble d'éléments « neutres » et une application

$$d_1 : \ H^1(C) \to O(b)$$

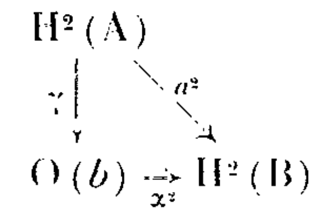
telle qu'un élément $x \in H_1(C)$ est dans l'image de b^1 si et seulement si $d_1(x)$ est neutre. Il définit aussi des ensembles $H^2(B)$, $H^2(C)$ munis respectivement d'un élément « unité » et d'une famille d'éléments « neutres ». On a, en outre : *a.* une *relation* $\multimap$ entre $O(b)$ et $H^2(B)$; *b.* une application

$$(2.1) \qquad b^2 : \ H^2(B) \to H^2(C)$$

telle que la suite ci-après soit « exacte » en un sens évident :

$$(2.2) \qquad H^1(B) \xrightarrow{b^1} H^1(C) \xrightarrow{d^1} O(b) \xrightarrow{\multimap} H^2(B) \xrightarrow{b^2} H^2(C).$$

Or Dedecker a obtenu des résultats analogues où $O(b)$ est remplacé par un ensemble $H^2(A)$, la relation $\multimap$ se substituant elle-même à une application, ce qui est infiniment plus raisonnable et satisfaisant. Il est à supposer que la différence avec le résultat de Giraud tient à ce que celui-ci n'a pu isoler de façon complète les « coefficients » de sa théorie, ce qui lui donne un d^1 à valeur dans un $O(b)$ qui est vraisemblablement, soit un quotient du « bon » $H^2(A)$, soit un quotient d'un de ses morceaux. La projection $\gamma : H^2(A) \to O(b)$ n'est pas compatible avec le morphisme naturel $a^1 : H^2(A) \to H^2(B)$, avec le résultat qu'il n'existe pas une application $\alpha^2 : O(b) \to H^2(B)$ rendant commutatif le diagramme



D'où la nécessité de remplacer α^2 par une « relation » -o. La suite (2.2) constitue donc un résultat moins fin que les suites du type

$$(2.3)\qquad H^1(B) \xrightarrow{b^1} H^1(C) \xrightarrow{\Delta^1} H^2(A) \xrightarrow{a^2} H^2(B) \xrightarrow{b^2} H^2(C)$$

explicitées par Dedecker. Notons que les ensembles figurant dans (2.3) sont (dans le cas de la cohomologie épaisse) munis de structures d'ensemble à groupe ou à groupoïde d'opérateurs qui permettent de dévisser les fibres des morphismes de la suite (2.3) [*voir* ([4])].

3. Ceci ne résoud pas encore le problème du foncteur H^3 non abélien sollicité par J.-P. Serre dans son cours au Collège de France ([5]), ni *a fortiori* le foncteur H^n dont A. Grothendieck dit qu'on ne peut manquer d'arriver à le décrire avec un peu de patience. L'avantage d'un tel H^3 serait de donner une mesure à l'obstruction de l'image de b^2, mais un résultat récent et inédit de F. Kamber montre que le H^3 non abélien n'est pas nécessaire pour cela. Dans le cadre des extensions de groupes étudiées dans ([4]), il montre en effet l'existence d'une application

$$d^2 :\ H^2(C) \to \mathcal{H}^3(Z_A),$$

où $\mathcal{H}_3$ est le groupoïde abélien de cohomologie du centre Z_A de A, telle que $y \in H^2(C)$ est dans l'image de b^2 si et seulement si $d^2(y)$ est une unité de $\mathcal{H}^3(Z_A)$. Toutefois, ce $\mathcal{H}^3$ ne résoud pas encore le problème car en composant d^2 avec $a^3 : \mathcal{H}^3(Z_A) \to \mathcal{H}^3(Z_B)$, $a^3\, d^2(y)$ n'est pas en général une unité.

Toujours dans le cadre des extensions de groupes, une possibilité pour $\mathbf{H}^n(G, H)$ (G : groupe quelconque, H : Π-module croisé) est fournie par un ensemble de classes d'extensions

$$(3.1)\qquad \begin{array}{ccccccccccccc} & & \Pi & \Longrightarrow & \Pi_1 & \xrightarrow{\gamma_2} & \Pi_2 & \longrightarrow & \ldots & \longrightarrow & \Pi_{n-1} & \xrightarrow{\gamma_n} & \Pi_n \\ & & \uparrow{\scriptstyle\rho} & & \uparrow{\scriptstyle\rho_1} & & \uparrow{\scriptstyle\rho_2} & & & & \uparrow{\scriptstyle\rho_{n-1}} & & \uparrow{\scriptstyle 0} \\ 1 & \longrightarrow & H & \longrightarrow & X_2 & \longrightarrow & X_3 & \longrightarrow & \ldots & \longrightarrow & X_n & \longrightarrow & G \longrightarrow 1 \end{array}$$

où la seconde ligne est une « longue » suite exacte de groupes, les Π_i étant des groupes auxiliaires d'opérateurs, les γ_i surjectifs. Pour une suite exacte de modules croisés

$$(3.2)\qquad \begin{array}{ccccccccc} & & \Pi_1 & \Longrightarrow & \Pi_1 & \longrightarrow & \Pi & & \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ 1 & \longrightarrow & H_1 & \longrightarrow & H_2 & \longrightarrow & H & \longrightarrow & 1 \end{array}$$

l'opérateur $\Delta^n : \mathbf{H}^n(G, H) \to \mathbf{H}^{n+1}(G, H_1)$ se définirait en « pinçant », à la manière de N. Yoneda, (3.2) avec (3.1).

CONJECTURE. — *Il existe une classification des suites* (3.1) *telle que l'ensemble* $\mathbf{H}^n(G, H)$ *des classes de ces suites fournisse une n-cohomologie non abélienne satisfaisante.*

C'est vrai pour $n \leq 2$.

4. Une des caractéristiques de la n-cohomologie non abélienne est qu'au fur et à mesure que n augmente, elle prend ses valeurs dans des catégories de plus en plus compliquées. Ainsi le *Hom* (G, H) (G, H étant des groupes quelconques) est un *poulpe*, alors que le $\mathcal{E}xt$(G, H) est une *araignée* (ensemble à groupoïde d'opérateurs) (4). Ceci rend difficile l'axiomatisation. Mentionnons toutefois un résultat inédit mis au point récemment par A. Frei, F. Kamber, D. Leborgne et l'auteur qui permet de construire des satellites $S^n T$ du foncteur $T = Hom(G, -)$. Tous ces satellites prennent leur valeur dans la catégorie des poulpes; ils associent à une suite exacte courte (3.2) une longue suite exacte cohomologique grimpant successivement sur toutes les dimensions n, parallèlement à la méthode classique. Dans le cas $n = 1$, $S^1 T$ n'est toutefois qu'un quotient du $\mathcal{E}xt^{(2)}$ (G, H) défini dans [(1), 4e note]. Ainsi apparaît une autre caractéristique de la cohomologie non abélienne : la théorie uniforme du cas abélien se subdivise en plusieurs branches distinctes : cohomologie épaisse, cohomologie maigre, satellites, etc.

PROBLÈME. — *Y a-t-il un lien entre ce satellite et le* O (*b*) *de Giraud* ?

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) J. GIRAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2392 et 2666.

(2) P. DEDECKER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1160.

(3) P. DEDECKER, *Can. J. Math.*, 12, 1960, p. 231-251; *ibid.*, 15, 1963, p. 84-93.

(4) P. DEDECKER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2384; 258, 1964, p. 1117 et 4891; 259, 1964, p. 2054.

(5) J.-P. SERRE, *Cohomologie galoisienne*, Springer Verlag, Lecture notes n° 5, 1964, chap. I, p. 57.

(*Institut de Mathématiques,*
13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur les critères de stabilité des racines d'une équation algébrique.* Note (*) de M. **René Dussaud**, transmise par M. Léopold Escande.

On se propose d'étudier la situation dans le plan complexe des racines de l'équation

(1) $$P(z) = z^p + \sum_{i=1}^{i=p} \alpha_i z^{p-i} = 0$$

en utilisant la transformation

(2) $$Z = P(z), \qquad Z = U + iV, \qquad z = u + iv$$

qui envoie toutes les racines de (1) à l'origine du plan Z et qui transforme l'axe $u = 0$ en la courbe (C) de représentation paramétrique :

$$U = \varphi(v), \quad V = \psi(v), \quad P(iv) = U + iV, \quad v \in R; \quad \varphi(v) \in R(v), \quad \psi(v) \in R(v).$$

On veut montrer que dans tous les cas ce problème se ramène à l'étude de la situation sur l'axe réel des zéros réels des polynomes $\varphi(v)$ et $\psi(v)$.

Soit Γ un corps déduit d'un corps commutatif K par adjonctions transcendantes :

$$\Gamma \equiv K(a_0 \ldots a_n, b_1 \ldots b_p) \quad \text{caractéristique de } K = c.$$

On considère les polynomes définis sur Γ :

(3) $$f(x) = \sum_{i=0}^{i=n} a_i x^{n-i},$$

(4) $$g(x) = x^p - \sum_{i=1}^{i=p} b_i x^{p-i} \qquad (n \geqq p-1).$$

On a par division euclidienne :

$$f(x) = g(x)\, q_0(x) + r_0(x); \qquad r_0(x) = A^0_{n-p+1} x^{p-1} + \ldots + A^{p-1}_n,$$

puis par une seule division euclidienne généralisée :

$$x^i r_0(x) = g(x)\, q_i(x) + r_i(x), \qquad \text{degré de } r_i(x) = p-1 \qquad (i = 1, 2 \ldots p-1),$$

$$r_1(x) = A^0_{n-p+2} x^{p-1} + \ldots + A^{p-1}_{n+1}, \ \ldots, \ r_i(x) = A^0_{n-p+1+i} x^{p-1} + \ldots + A^{p-1}_{n+i}, \ \ldots,$$

$$r_{p-1}(x) = A^0_n x^{p-1} + \ldots + A^{p-1}_{n+p-1}.$$

La matrice des coefficients des p restes est :

$$A = \begin{vmatrix} A^0_{n-p+1} & \ldots & A^{p-1}_n \\ A^0_{n-p+2} & \ldots & A^{p-1}_{n+1} \\ \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ A^0_n & \ldots & A^{p-1}_{n+p-1} \end{vmatrix}.$$

On considère ensuite les $p - 1$ relations de « Bezout généralisées » :

(5) $$g(x)\, s_i(x) + r_0(x)\, t_i(x) = R'_i(x); \qquad d^0 s_i(x) = i - 1;$$
$$d^0 t_i(x) = i; \qquad d^0 R'_i(x) = p - i - 1,$$

équivalentes à :

$$\begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & \dots & A^{i-1}_{n-p-i} & r_0(x) \\ \dots\dots & \dots & \dots\dots & \dots\dots \\ A^0_{n-p-i-1} & \dots & A^{i-1}_{n-p-2i} & x^i r_0(x) - q_i(x)\, g(x) \end{vmatrix} \doteq \begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & \dots & A^{i-1}_{n-p-i} & r_0(x) \\ \dots\dots & \dots & \dots\dots & \dots\dots \\ A^0_{n-p-i-1} & \dots & A^{i-1}_{n-p-2i} & r_i(x) \end{vmatrix},$$

avec $i \in (1, p-1)$, $s_1(x) \neq 0$, $R'_{p-1}(x) \neq 0$.

On montre facilement que ces relations sont valables pour tous les corps K de caractéristique nulle ou tels que $c \geqq c_0(n, p)$.

L'algorithme d'Euclide appliqué aux polynomes $r_0(x)$ et $g(x)$ donne

$$(6)\quad \begin{cases} R_1(x) = r_0(x)\,(\alpha_0 x + \beta_0) - g(x) \dots R_i(x) = R_{i-1}(x)\,(\alpha_{i-1}x + \beta_{i-1}) - R_{i-2}(x) \dots, \\ R_{p-1}(x) = R_{p-2}(x)\,(\alpha_{p-2}x + \beta_{p-2}) - R_{p-3}(x), \\ d^0 R_i(x) = p - i - 1, \qquad R_{p-1}(x) \neq 0. \end{cases}$$

Les coefficients directeurs des polynomes $r_0(x)$, $R'_1(x)$, …, $R'_i(x)$, …, R'_{p-1} sont respectivement :

$$(7)\quad \begin{cases} d_1 = A^0_{n-p-1}, \qquad d_2 = \begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & A^1_{n-p+2} \\ A^0_{n-p-2} & A^1_{n-p-3} \end{vmatrix} \dots d_{i+1} = \begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & \dots & A^i_{n-p+i+1} \\ \dots\dots & \dots & \dots\dots \\ A^0_{n-p-i-1} & \dots & A^i_{n-p+2i+1} \end{vmatrix} \dots, \\ d_p = \begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & \dots & A^{p-1}_n \\ \dots\dots & \dots & \dots \\ A^0_n & \dots & A^{p-1}_{n-p-1} \end{vmatrix} = \det A \neq 0 \end{cases}$$

On obtient les relations

$$(8)\quad \begin{cases} \alpha_{2k} = \dfrac{d_2^4 \dots d_{2k-2}^4\, d_{2k}^3}{d_1^4 \dots d_{2k-1}^4\, d_{2k+1}}, \qquad \alpha_{2k+1} = \dfrac{d_1^4 \dots d_{2k-1}^4\, d_{2k-1}^3}{d_2^4 \dots d_{2k}^4\, d_{2k+2}}, \\ R_{2k}(x) = \dfrac{d_1^2 \dots d_{2k-1}^2}{d_2^2 \dots d_{2k}^2} R'_{2k}(x), \qquad R_{2k+1}(x) = \dfrac{d_2^2 \dots d_{2k}^2}{d_1^2 \dots d_{2k-1}^2} R'_{2k+1}(x), \end{cases}$$

puis on peut ramener l'étude des seconds membres des relations de « Bézout généralisées » à celle d'une suite de polynomes récurrents :

$$(9)\qquad d_j^2 R'_{j+1}(x) + d_{j+1}^2 R'_{j-1}(x) = R'_j(x)\,(d_j d_{j+1} x + F_j) \qquad (F_j = \text{Cte}).$$

Soit l'automorphisme H de Γ^p décrit par A relativement à la base canonique de Γ^p. Un produit d'automorphismes conduit à H_1 décrit par la matrice symétrique L relativement à la même base :

$$L = \begin{vmatrix} A^0_{n-p-1} & \dots & A^0_n \\ \dots\dots & \dots & \dots \\ A^0_n & \dots & A^0_{n-p-1} \end{vmatrix}.$$

A la matrice L peut être associée la forme quadratique $U(t_0, t_1, \dots, t_{p-1})$, où $t_0, t_1, \dots, t_{p-1}$ désignent des indéterminées. On montre qu'il existe pour U une décomposition de Gauss (G_1) en carrés qui ne fait intervenir que des éléments de Γ et telle que les coefficients des carrés de cette décomposition soient :

$$(10)\qquad B_0^0 = \frac{d_1}{1}, \qquad B_1^1 = \frac{d_2}{d_1}, \qquad \dots, \qquad B_{p-1}^{p-1} = \frac{d_{p-1}}{d_{p-2}}.$$

Appliquons ces résultats à l'espace $C(C \equiv \Gamma)$ ou à R.

1° Les racines de $g(x) = 0$ sont distinctes. On les désigne par x_0, $x_1, \ldots, x_{p-1}$. On diagonalise L dans $C^p(x_0, x_1, \ldots, x_{p-1})$ par :

$$(11) \qquad z_k = \sum_{i=0}^{i=p-1} t_i x_k^i \qquad (k = 0, 1, \ldots, p-1),$$

d'où

$$U(z_0 \ldots z_{p-1}) = \sum_{i=0}^{i=p-1} \frac{f(x_i)}{g'(x_i)} z_i^2;$$

2° x_1 est racine d'ordre k_1, x_j est racine d'ordre k_j, ..., introduisons les variables

$$(12) \qquad z_1, \ \frac{dz_1}{dx_1} \cdots \frac{d^{k_1-1} z_1}{dx_1^{k_1-1}}, \quad z_j \cdots \frac{d^{k_j-1} z_j}{d_1^{k_j-1} x_j} \cdots$$

en nombre égal à p et $U(t_0 \ldots t_{p-1})$ se transforme en

$$U[z_1, \ldots, d^{k_1-1} z_1 / dx_1^{k_1-1}), z_j, \ldots]$$

dont la matrice associée est constituée par des blocs de la forme :

$$\begin{vmatrix} \dfrac{C_0^0 C_{k_1-1}^0}{(k_1-1)!} & \left[\dfrac{f(x_1)}{G(x_1)}\right]^{k_1-1} & \cdots & \dfrac{C_{k_1-1}^0 C_{k_1-1}^{k_1-1}}{(k_1-1)!} & \dfrac{f(x_1)}{G(x_1)} \\ \vdots & & \cdot^{\cdot^{\cdot}} & 0 & \\ \vdots & & & \vdots & \\ \dfrac{C_{k_1-1}^0 C_{k_1-1}^{k_1-1}}{(k_1-1)!} & \dfrac{f(x_1)}{G(x_1)} & 0 & \cdots\cdots & 0 \end{vmatrix}; \qquad G(x) = \frac{g(x)}{(x-x_1)} k_1.$$

On décompose ensuite la forme quadratique $U[z_1, \ldots, (d^{k_1-1} z_1 / d^{k_1-1} x_1) z_j, \ldots]$ en carrés, (11) et (12) facilitent la discussion relative au rang de la matrice A et si l'on opère sur un corps d'extension réel la signature de $U(t_0 \ldots t_{p-1})$ en découle immédiatement.

Application : Critères de stabilité. — Les résultats précédents permettent de montrer l'*équivalence des diverses méthodes :* $(C \equiv R)$.

a. Méthodes de l'algorithme d'Euclide (suite de Sturm), *des divisions de Bézout généralisées* et *schémas de Routh.* — On s'occupe des variations de signes de la suite ordonnée des $p + 1$ nombres : 1, $d_1, d_2, \ldots, d_p$.

b. Méthode liée à la forme quadratique $U(t_0 \ldots t_{p-1})$. — On cherche les signes des p nombres : $B_0^0, B_1^1, \ldots, B_{p-1}^{p-1}$.

Enfin si certains d_i sont nuls la *méthode liée à la forme quadratique* U *réussit toujours car il existe pour* U *d'autres décompositions de Gauss que celle* (G_1) *envisagée ci-dessus.*

(*) Séance du 29 mars 1965.

(15, *rue J.-P. Veyrat, Chambéry, Savoie.*)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Observations au sujet de la transition sur un obstacle tridimensionnel.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bousgarbies**, présentée par M. Maurice Roy.

Une émulsion à base de pétrole et de carbonate de magnésium réunit, pour les visualisations dans la couche limite tridimensionnelle, les avantages de plusieurs types d'enduits bien connus et permet la mise en évidence simultanée de lignes caractéristiques d'origines et de comportements différents.

Il est bien connu que l'écoulement visqueux à proximité de la paroi d'un obstacle tridimensionnel peut être assez fidèlement visualisé par la méthode des enduits [*cf.* (1) et (2)]. L'émulsion utilisée dans ce qui suit est une suspension de carbonate de magnésium dans du pétrole. L'écoulement de l'air autour de la maquette entraîne l'enduit de façon qu'après évaporation du pétrole, il ne reste plus que les particules de carbonate disposées suivant les lignes de courant à proximité de la surface.

En cours de soufflage, on constate l'apparition progressive, sur la maquette, d'une zone blanchâtre délimitée vers l'amont par une ligne nettement dessinée qui présente une allure dentelée très caractéristique (*fig.* 1).

Des essais ont été effectués avec d'autres mélanges. Une suspension de suie dans du pétrole permet une visualisation plus fine des lignes de courant pariétales mais non de mettre en évidence la ligne dentelée, car le séchage se produit pratiquement au même moment sur toute la surface de l'obstacle. La méthode bien connue du kaolin permet de visualiser cette ligne mais non celles du courant pariétal; de plus la configuration obtenue se conserve très peu de temps [*cf.* (3)], ensuite la totalité de la

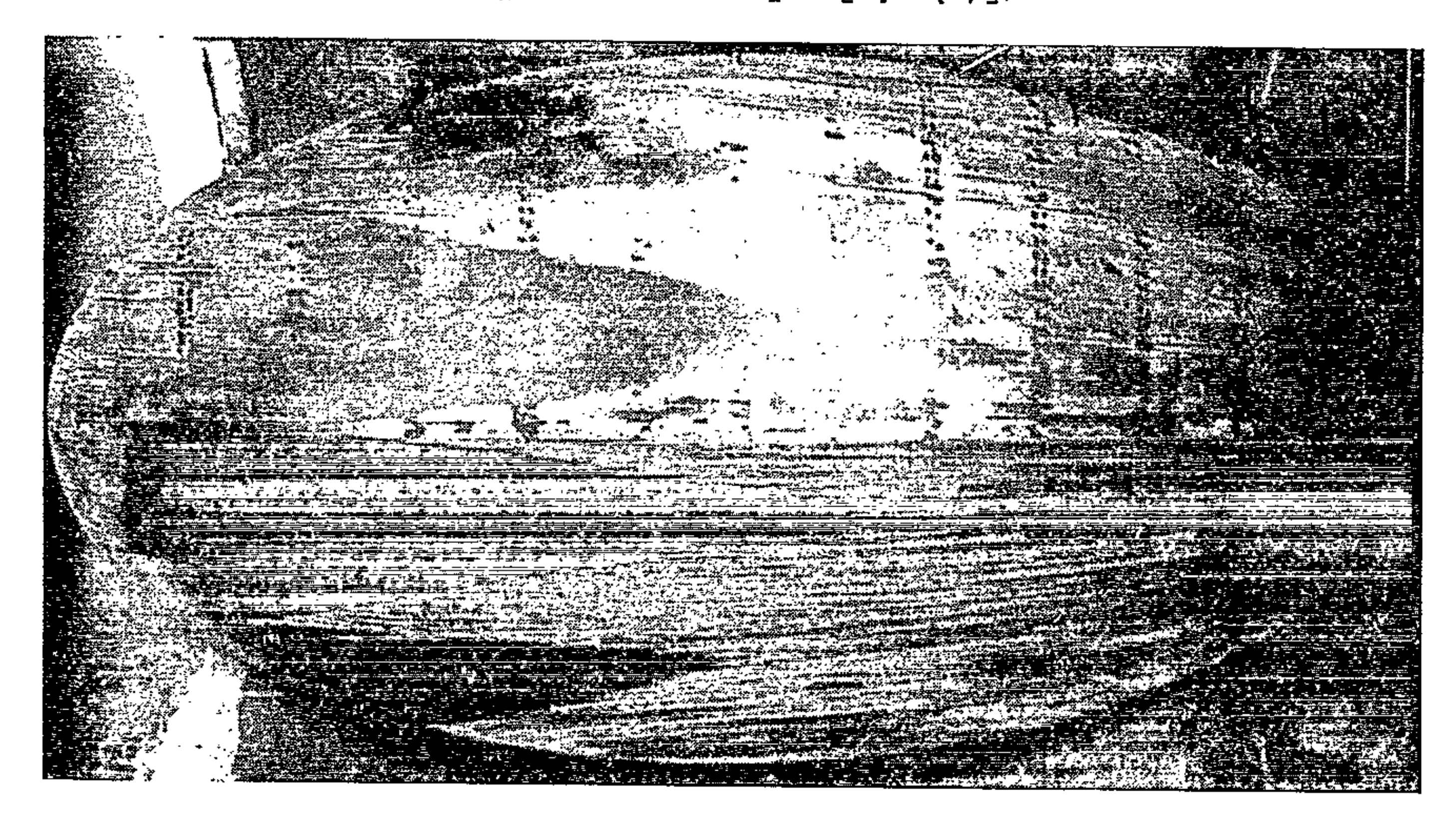


Fig. 1. — Lignes de courant pariétales et ligne de transition à la surface d'un ellipsoïde ($a : b : c = 6 : 3 : 1$, incidence 6°, $R_a = 2aV_\infty/\nu = 4.10^6$) visualisées par la méthode des enduits.

surface devient blanche. Avec le mélange pétrole-carbonate au contraire, le séchage marque un long temps d'arrêt après un premier stade de blanchissement.

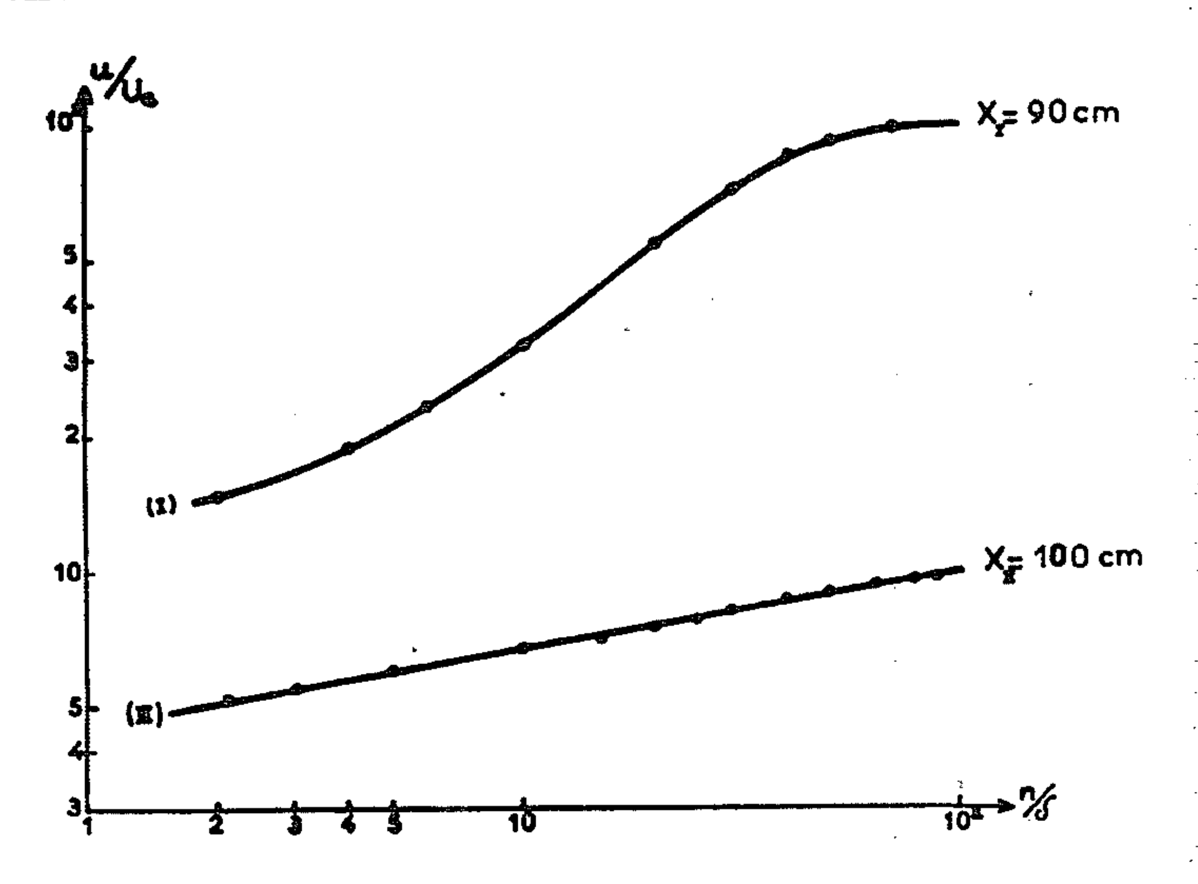


Fig. 2. — Profils des vitesses de part et d'autre d'un point de transition, dans le cas de l'ellipsoïde aplati.

Une des maquettes utilisées (ellipsoïde aplati $a : b : c = 6 : 3 : 1$), symétrique par rapport au plan médian vertical, a été recouverte de peintures de teinte et de porosité différentes, de part et d'autre du plan de symétrie. La ligne dentelée délimitant la zone blanche vers l'amont reste symétrique malgré l'état de surface différent des deux côtés du plan de symétrie.

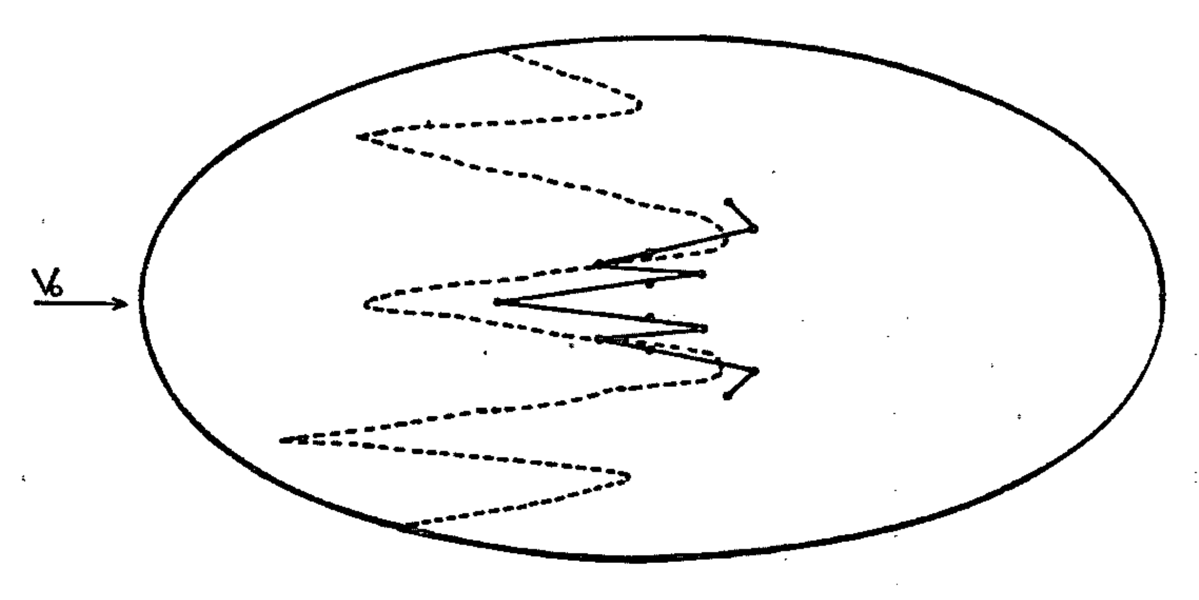


Fig. 3. — Ligne de transition sur l'ellipsoïde aplati :
- - - - - visualisée;
——— déterminée au « Conrad ».

Cette conservation de la symétrie prouve que la présence des languettes blanches sur la surface n'est pas due à la présence de grains de poussière ou de carbonate. D'autre part, la position des languettes variant légèrement d'un essai à l'autre autour d'une position moyenne, elle-même tributaire du nombre de Reynolds de l'expérience, leur présence ne peut pas être imputée à un défaut symétrique de construction de la maquette.

La théorie générale des observations au moyen des enduits [*cf.* (1)] laisse supposer que la différence très nette de vitesse d'évaporation, dans les différentes zones de la surface d'une maquette, correspond à l'état plus ou moins turbulent de la couche limite; la ligne de démarcation représente alors une position moyenne de la ligne de transition. Cette inter-

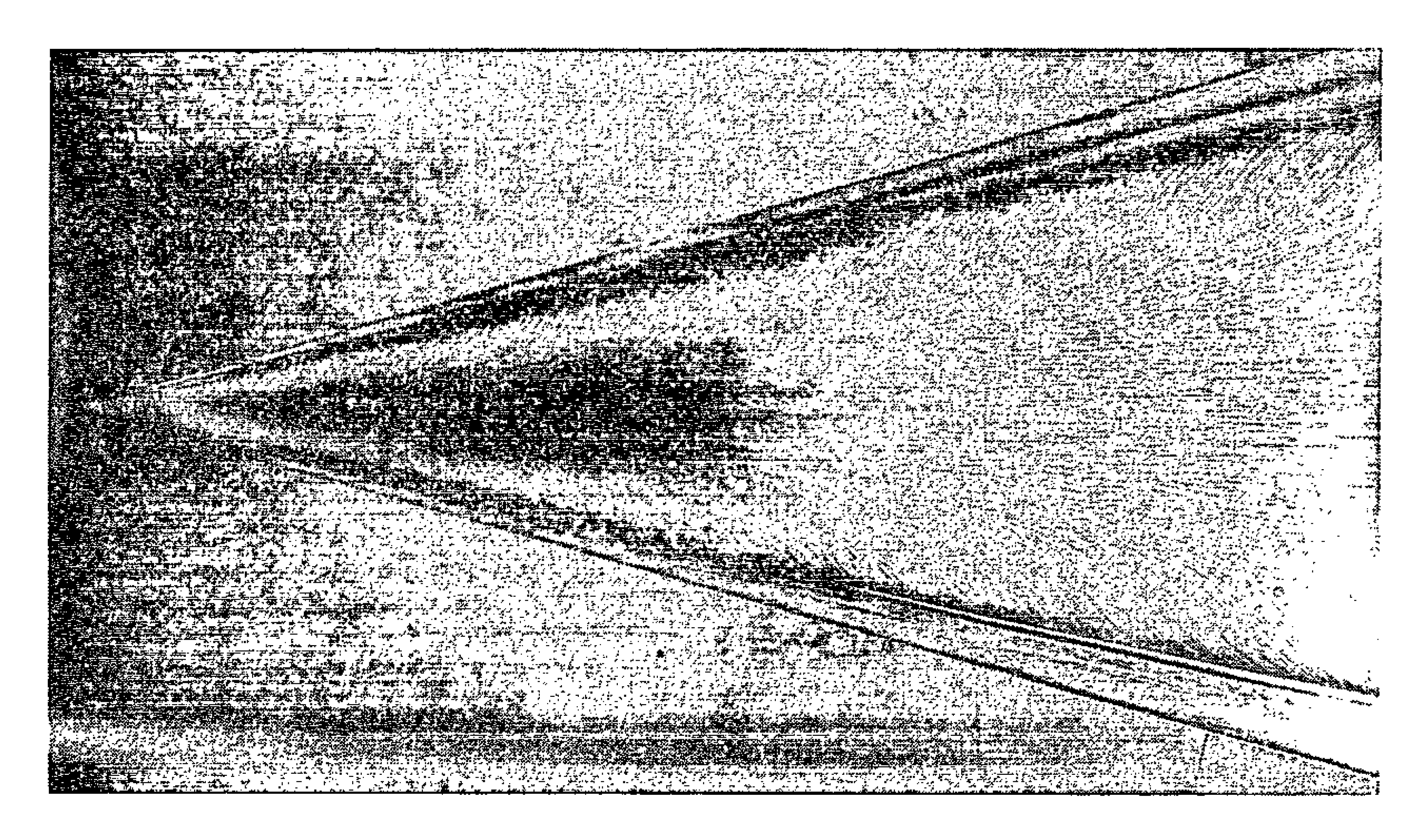


Fig. 4. — Écoulement pariétal à la surface d'une aile en delta (angle à l'apex : 30°, L = 1,04 m) visualisé par la méthode des enduits (incidence : 10°, V_∞ = 40 m/s).

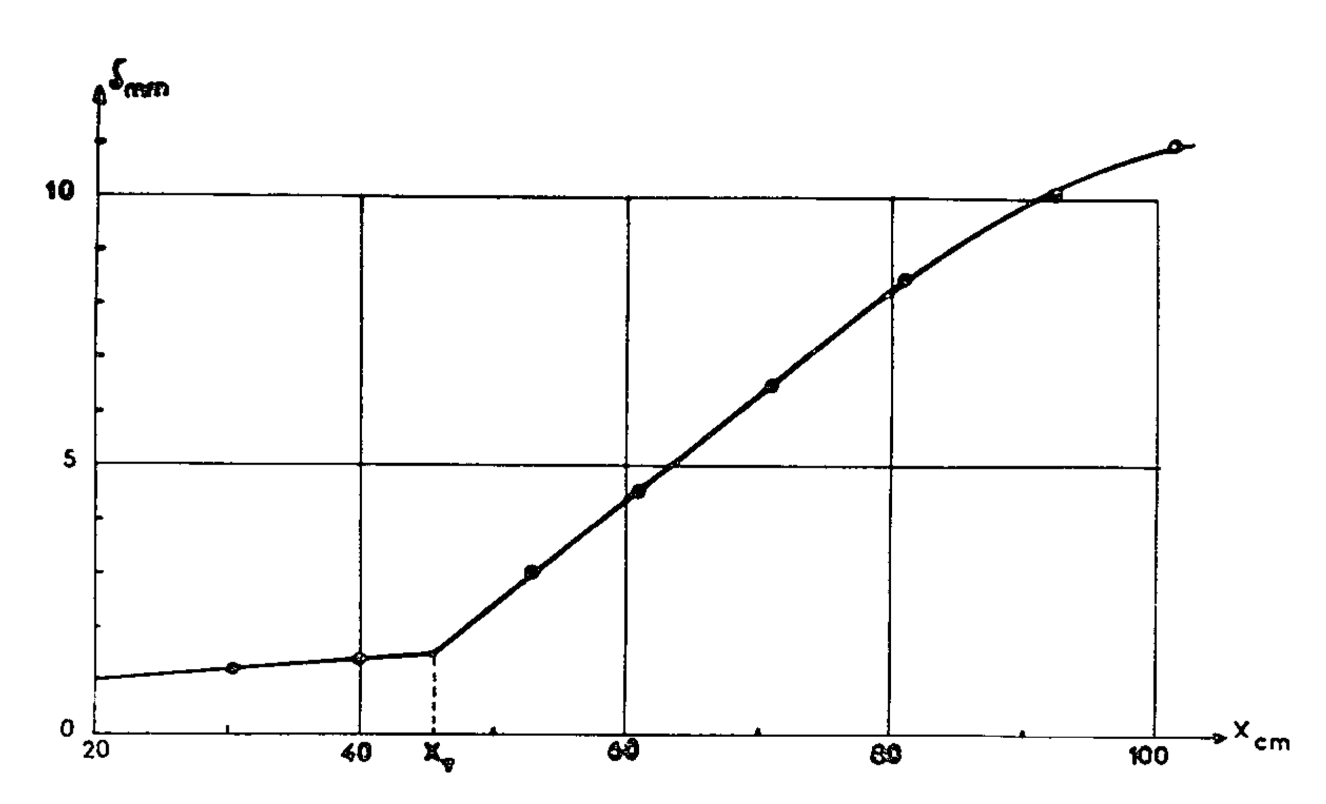


Fig. 5. — Variation de l'épaisseur de la couche limite le long de la ligne médiane de l'aile de la figure précédente.

prétation correspond parfaitement aux considérations théoriques (et en particulier à la figure 7) de (4). Elle est bien confirmée par la figure 8 de la même référence.

Parallèlement à cette visualisation, des mesures de pression à travers la couche limite de l'obstacle de la figure 1 ont été effectuées à l'aide d'un tube de Conrad. Pour une génératrice φ = Cte, le profil des vitesses qu'on en déduit change d'allure à partir d'un point T d'abscisse x_T (*fig.* 2).

Dans cette figure, le profil ($x_I < x_T$) a l'allure d'un profil laminaire, celui II ($x_{II} > x_T$) présente l'aspect caractéristique d'un profil turbulent ([5]). Le point T correspond donc à la transition; l'ensemble des points T forme en fonction de φ une courbe voisine de celle localisée par la visualisation à l'enduit (*fig.* 3).

Une autre maquette étudiée a été celle d'une aile delta de 30° d'angle à l'apex. La figure 4 montre une zone restée laminaire sur l'extrados. Il a été possible de confirmer le fait de la laminarité de cette zone noire et de la turbulence de la partie blanche à son aval, par l'étude de l'épaisseur de la couche limite le long de la ligne médiane de l'aile (*fig.* 5).

En effet, l'épaississement indiquant la transition coïncide sensiblement avec la limite entre les zones noire et blanche. Le caractère de cette limite comme ligne de transition a donc été mis en évidence par la comparaison avec deux méthodes indépendantes, sur deux maquettes différentes.

L'utilisation de l'émulsion de carbonate de magnésium dans du pétrole permet donc de visualiser simultanément les lignes de courant pariétales et la ligne de transition à la surface d'un obstacle tridimensionnel.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. L. Maltby, *Flow visualisation in wind tunnels using indicators*, Agardograph 70, April 1962.

(2) P. Florent, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2996.

(3) E. J. Richards et F. H. Burstall, *The China clay method of indicating transition*, A. R. C., R. et M. 2126, 1945.

(4) E. A. Eichelbrenner et R. Michel, *Observations sur la transition laminaire-turbulent en trois dimensions* (*La Recherche aéronautique*, n° 65, 1958).

(5) La représentation du profil turbulent, dans un système de coordonnées logarithmiques, montre que l'hypothèse d'un profil de vitesses obéissant à une loi de puissance est encore valable pour une couche limite turbulente en trois dimensions. Le tube de Conrad a, de plus, permis de constater que l'angle, formé par le vecteur vitesse à l'intérieur de la couche limite turbulente et la direction de l'écoulement extérieur, est faible. On peut donc admettre que l'hypothèse citée précédemment s'applique convenablement aux vitesses elles-mêmes aussi bien qu'à leurs composantes « longitudinales ». Cette deuxième constatation est d'une importance capitale pour le traitement numérique de la couche limite tridimensionnelle turbulente.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
Faculté des Sciences, rue G.-Le-Troubadour, Poitiers, Vienne.)

ASTRONAUTIQUE. — *Restitution de l'attitude d'un engin à l'aide de trois magnétomètres et d'un dipôle émetteur.* Note (*) de MM. **François Bertin** et **Jacques Papet-Lépine**, présentée par M. Henri Moureu.

La mesure simultanée du champ magnétique terrestre et du champ électromagnétique d'une onde émise par un dipôle placé sur l'engin permet de déterminer en tout temps et sans ambiguïté l'attitude de celui-ci.

Une méthode de détermination de l'attitude d'une fusée utilisant trois magnétomètres et une cellule solaire [1] a déjà été proposée. L'intérêt de cette méthode réside dans la simplicité du système optique utilisé; malheureusement son emploi n'est pas général, car il impose la présence du Soleil ou de la Lune. Il est donc intéressant de chercher à s'affranchir de telles sujétions. Nous proposons maintenant une méthode utilisant trois magnétomètres et la connaissance du champ électrique émis par un dipôle placé dans l'axe de l'un des magnétomètres.

Les trois capteurs magnétiques montés à bord de la fusée déterminent trois directions orthogonales (O, x, y, z) liées à l'engin, et permettent de mesurer l'intensité des composantes du champ magnétique terrestre H le long de ces trois axes. Si l'on prend comme trièdre de référence le trièdre (O, X_H, Y_H, Z_H), Z_H portant le vecteur champ magnétique mais orienté en sens inverse, et X_H dirigé suivant l'Est magnétique dans le plan horizontal, les capteurs magnétiques permettent de mesurer les angles d'Euler θ_0 et φ_0, mais ignorent l'angle ψ_0 qui est nécessaire pour déterminer sans ambiguïté la position du trièdre lié à la fusée (*fig.* 1). La méthode proposée ici a pour objet la mesure de cet angle ψ_0.

On se propose d'analyser les signaux émis par un dipôle placé à bord de la fusée, grâce à un système d'aériens de réception situés au sol et constitués de trois dipôles orthogonaux dont les trois directions se confondent avec les axes d'un trièdre de référence (O, X_R, Y_R, Z_R), Z_R étant vertical et X_R se confondant avec la direction X_H précédemment définie. La tension mesurée à la sortie des récepteurs dépend des diagrammes de rayonnement des antennes de réception. Ces diagrammes sont essentiellement fonction des angles d'élévation et d'azimut de la direction de propagation Δ. Ces angles sont obtenus avec une assez bonne approximation par les installations de trajectographie des champs de tir.

Supposons pour fixer les idées que le dipôle émetteur est placé sur l'axe y. Lorsque la fusée tourne sur elle-même le dipôle émetteur balaye le plan (x, y). Le vecteur électrique E décrit alors au niveau du sol, une ellipse située dans le plan perpendiculaire à l'axe Δ passant par le point O (*fig.* 2). Appelons (E) ce plan. Si l'on ramène en O l'origine du trièdre (x, y, z) lié à l'engin, les plans (E) et (xy) se coupent suivant

l'axe MM'. Appelons Φ l'angle entre les axes Δ et z, Θ l'angle entre les axes Δ et y. Pendant une rotation complète de la fusée l'angle Θ varie de

$$\Theta = \frac{\pi}{2} - \Phi \quad \text{à} \quad \Theta = \frac{\pi}{2} + \Phi$$

en passant deux fois par la valeur $\Theta = \pi/2$, lorsqu'il passe par M et M'. En supposant que la rotation propre de la fusée est grande par rapport au mouvement de précession de l'axe de rotation, l'angle Φ est donné par

(1) $$\cos\Phi = \frac{E_{\min}}{E_{\max}},$$

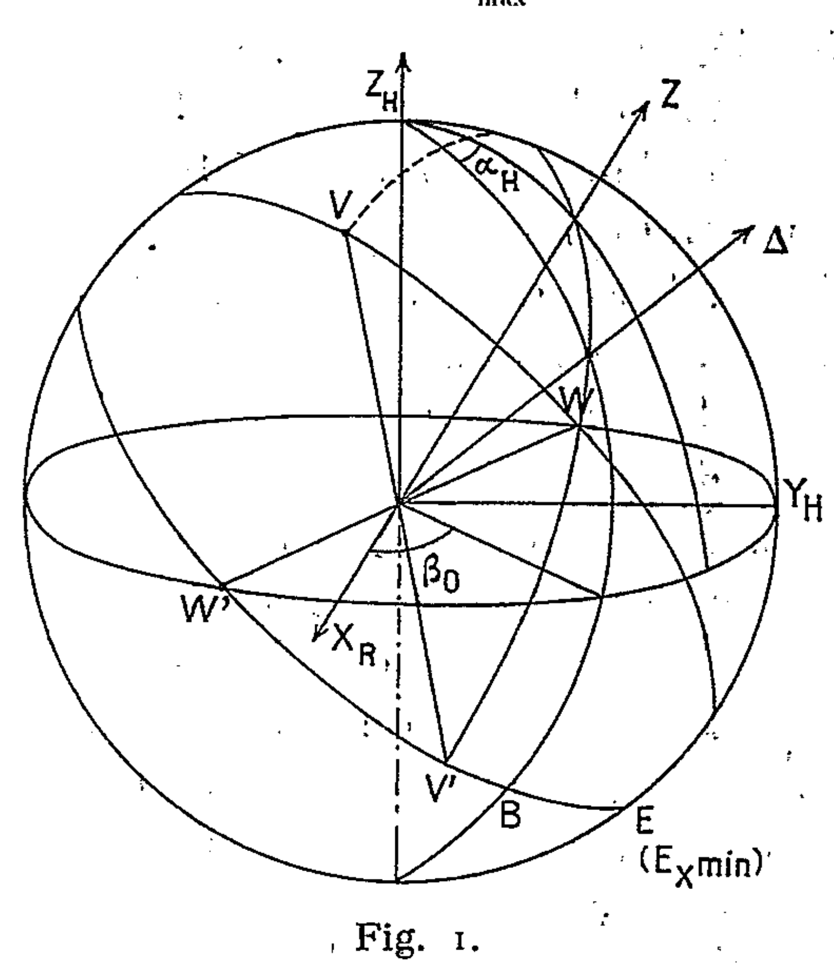


Fig. 1.

$E_{\min}$ et $E_{\max}$ étant les minimums et maximums consécutifs de la fonction représentant la variation en fonction du temps de l'intensité du vecteur électrique reçu au sol

(2) $$E = \sqrt{E_X^2 + E_Y^2 + E_Z^2},$$

où E_X, E_Y et E_Z sont les valeurs des composantes de E, mesurées sur chaque dipôle de réception en tenant compte des diagrammes de rayonnement.

Une première méthode dite du plan de référence consiste à mesurer l'angle Φ par la formule (1), puis en résolvant le triangle sphérique (Z_H, Δ, z) (*fig.* 1), à calculer α_H, qui donne, à son tour, l'angle d'Euler ψ_0 recherché, par la relation

(1) $$\psi_0 = (\beta_0 \pm \alpha_H) + \frac{\pi}{2},$$

β_0 étant l'azimut de l'axe Δ dans le trièdre (O, X_R, Y_R, Z_R). On voit dans cette formule qu'il y a une ambiguïté sur la valeur de l'azimut de l'axe z et, par suite, qu'il existe une ambiguïté sur la valeur de l'angle ψ_0. Ceci provient du fait que dans le calcul de l'angle α_H on ignore son signe et

qu'en conséquence le plan défini par les axes (Z_H, z) peut être situé d'un côté ou de l'autre du plan de référence (Z_H, Δ) définissant ainsi deux positions possibles pour l'axe de l'engin, symétriques par rapport au plan (Z_H, Δ). Pour lever cette ambiguïté, il suffit, en dernière analyse, de connaître le signe de tgΘ.

Une deuxième méthode, dite des minimums, permet de connaître le signe de tgΘ. Cette méthode consiste à définir à un instant donné le plan vertical contenant l'axe y du dipôle d'émission. Si, comme on l'a supposé, l'axe y porte l'un des deux magnétomètres de la section droite de l'engin, la connaissance du plan vertical contenant ce magnétomètre permet alors de calculer les angles d'Euler définissant la position du trièdre lié à l'engin.

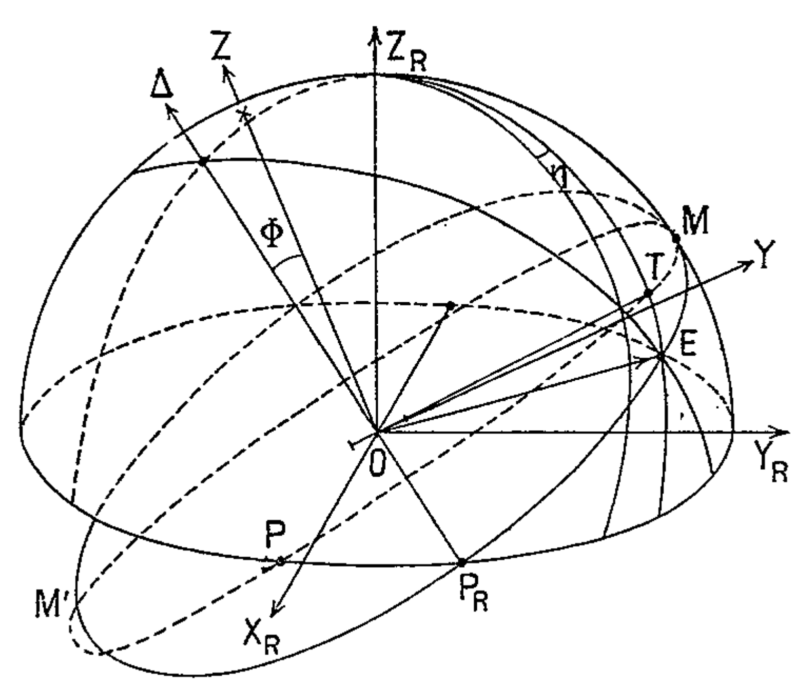


Fig. 2.

On peut simplifier les calculs en choisissant comme plan vertical le plan méridien magnétique. On choisit alors les instants où le vecteur électrique E se trouve dans ce plan. Ces instants sont caractérisés par le fait que le signal E_X donné par le dipôle X_R est minimal (ou nul). On définit alors un axe fictif qui traverse le plan méridien magnétique en même temps que le vecteur E (donc situé dans le même plan vertical que le vecteur E), soit OT cet axe (*fig.* 2). Appelons ν l'angle entre y et cet axe fictif dans le plan de section droite de l'engin. L'axe OT est défini dans ce dernier plan à partir de la ligne des nœuds dans le trièdre (O, X_H, Y_H, Z_H) par l'angle

$$\varphi_0 = \varphi_0 \pm \nu. \qquad (4)$$

Le signe à choisir dans cette formule dépend également du signe de tgΘ.

On calcule alors, dans le plan méridien magnétique :

$$(Y_R, E) = L_R \quad \text{par} \quad \operatorname{tg} L_R = \frac{|\sin\beta|}{\operatorname{tg}\delta}.$$

La formule (4) fournit deux positions possibles pour le point T dans le plan méridien magnétique, soit T_1 et T_2. Or, comme il n'y a qu'une position

possible du vecteur E dans ce même plan, la position de ce vecteur par rapport aux points T_1 et T_2 fournit immédiatement le signe de $tg\Theta$.

En effet :

— si E est entre Z_R et T_1, T_2, on a $\Theta > \pi/2$ et $tg\Theta < 0$;

— si, au contraire, T_1, T_2 sont entre Z_R et E, on a $\Theta < \pi/2$ et $tg\Theta > 0$.

On voit qu'il est donc possible de connaître sans ambiguïté la valeur de l'angle ψ_0 dont la connaissance nous permet de connaître la position du trièdre lié à la fusée par rapport au trièdre fixe $(O, X_{II}, Y_{II}, Z_{II})$.

On notera que, dans le cas particulier (qui se présente souvent dans les tirs normaux de fusées) où l'angle Φ est nul ou très petit, l'angle Θ est alors nul ainsi que ν. Il n'y a alors pas de déphasage angulaire entre les plans verticaux contenant le vecteur électrique et le dipôle émetteur. On est donc sûr que lorsque E_X est minimal le dipôle émetteur se trouve dans le plan méridien magnétique. La formule (4) ne présente alors plus d'ambiguïté, et la solution du problème est alors très simple.

Il reste maintenant à tenir compte de l'erreur engendrée par la traversée des couches ionisées de l'ionosphère par une onde électromagnétique. On sait que la présence d'un tel milieu engendre une rotation du vecteur électrique dans le plan d'onde (effet Faraday). La première méthode de calcul de l'angle Φ n'est pas affectée par l'effet Faraday puisque les mesures sont relatives. La deuxième méthode nécessite une évaluation approximative de l'effet Faraday.

Il est, de toute manière, possible de mesurer l'effet Faraday avec une assez grande précision par l'intermédiaire de la mesure de l'effet Doppler différentiel obtenu pratiquement par l'émission de l'harmonique de la fréquence centrale.

Cette méthode de restitution de l'attitude des fusées présente les intérêts suivants :

— Généralité d'emploi;

— L'équipement radioélectrique supplémentaire placé dans la fusée est simple et n'utilise pas de voies de télémesure;

— Le dispositif de réception au sol est installé définitivement.

Cette méthode donne, en outre, la possibilité de déterminer accessoirement le contenu d'électrons de l'ionosphère entre l'altitude de la fusée et le sol.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) BERTIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2968.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, quai Branly, Paris, 7e.)

RELATIVITÉ. — *Sur les possibilités de mesures de décalage de fréquence par l'emploi de satellites.* Note (*) de M. **Jean-Paul Richard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définitions. — Nous supposons que l'horloge expérimentale marque le temps propre dont l'élément $d\tau$ est défini par ds/c, ds étant l'intervalle d'univers. Nous utilisons les définitions suivantes déjà introduites par M.-A. Tonnelat [1] : ν_i : fréquence propre de l'horloge i ; ν_{ij} : fréquence de l'horloge i mesurée à l'aide de l'horloge j. Nous admettons de plus que :

a. si deux horloges (i, j) coïncident, il est possible de mesurer le rapport de leur fréquence propre de telle sorte qu'on ait à l'instant $\tau_j^{(r)}$:

$$(1)\qquad \left(\frac{\nu_i}{\nu_j}\right)_{\tau_j^{(r)}} = 1 + \frac{\delta\nu}{\nu} \pm \frac{E\nu}{\nu},$$

$(\delta\nu/\nu)$ représentant une différence de fréquence due à la construction des appareils, $(E\nu/\nu)$, l'erreur probable dans la mesure de ce rapport.

b. les horloges utilisées sont affectées d'un coefficient de stabilité α défini par

$$(2)\qquad (\nu_j)_{\tau_j} = (\nu_j)_{\tau_j^{(0)}}\left[1 + \alpha_j(\tau_j - \tau_j^{(0)})\right],$$

où $\tau_j^{(0)}$ est un instant initial quelconque [1].

Si la vitesse v des horloges est telle que $(v/c) \ll 1$, si $(\delta\nu/\nu) \ll 1$, $(E\nu/\nu) \ll 1$, $\alpha \ll 1$ et si le terme d'erreur est évalué au premier ordre par rapport à ces quantités petites, l'écart entre les fréquences propres de deux horloges à un instant τ_j postérieur à $\tau_j^{(r)}$ est

$$(3)\qquad \frac{\nu_i - \nu_j}{\nu_j} = \frac{\delta\nu}{\nu} \pm \frac{E\nu}{\nu}\left[+ (\alpha_i + \alpha_j)(\tau - \tau_j^{(r)})\right]$$

Décalage. — M.-A. Tonnelat [2] calcule l'expression $(\nu_{ij} - \nu_j)/\nu_j$ à partir d'une définition géométrique de la fréquence. J. L. Synge [4], pour sa part, évalue cette quantité à partir d'une définition énergétique de la fréquence. Les résultats, calculés de façon approchée, sont valables à $O(\varepsilon^3)$ où $(v/c) \leq \varepsilon$ et $(|g_{\mu\nu}| - 1) \sim \varepsilon^2$ et coïncident.

Dans l'hypothèse d'un univers stationnaire, il est possible de calculer le décalage observable à cette même précision de $O(\varepsilon^3)$ à partir de la condition suivante : ce décalage, exprimé sous la forme d'un développement en série de ε

$$(4)\qquad \frac{\nu_{ij} - \nu_j}{\nu_j} = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)$$

doit redonner, à cette précision ($O(\varepsilon^3)$), les décalages : *a.* prévus par la Relativité restreinte lorsque le champ gravitationnel est nul; *b.* prévus par la Relativité générale lorsque les horloges sont au repos. Cette condition permet de déterminer les coefficients α et β dans (4). On trouve

$$(5)\qquad \frac{\nu_{ij}-\nu_j}{\nu_j} = \frac{1}{2}[(g_{00})_i-(g_{00})_j] + \frac{\vec{e}'.(\vec{v}_i-\vec{v}_j)}{c} + \frac{(\vec{e}'.\vec{v}_i)\,\vec{e}'.(\vec{v}_i-\vec{v}_j)}{c^2} + \frac{(\vec{v}_j^2-\vec{v}_i^2)}{2c^2} + \frac{(\nu_i-\nu_j)}{\nu_j} + O(\varepsilon^3),$$

où $\vec{e}'=(\vec{r}_j-\vec{r}_i)/|\vec{r}_j-\vec{r}_i|$ est dans la direction de propagation des rayons lumineux. $\vec{e}'$ et $\vec{v}$ s'entendent au sens classique. Si l'on fait abstraction du terme fonction de l'instabilité des horloges, ce résultat coïncide avec les conclusions obtenues par d'autres méthodes [(3), (4)].

Champ de Schwarzschild. — Considérons l'expérience proposée par F. S. Signer (5) où l'une des horloges est dans un satellite (indice s) et l'autre sur terre (indice t). Si l'on assimile le champ terrestre au champ de Schwarzschild (en négligeant la rotation de la terre sur elle-même) : $(g_{00})_i = 1 - 2\,GM/c^2 r_i$ G étant la constante de gravitation, M, la masse de la terre, r_i, la distance de l'horloge i au centre de la terre. Dans ces conditions, le décalage gravitationnel [terme en g_{00} dans la relation (5)] ne dépasse pas $0{,}69 \cdot 10^{-9}$. D'autre part, les précisions des mesures de $|\vec{v}_s-\vec{v}_t|$ et de l'angle que font les vecteurs $\vec{e}'$ et $(\vec{v}_s-\vec{v}_t)$ sont respectivement de l'ordre de 10^{-5} (précision relative) et de 10^{-5} rad. De plus, la stabilité à longue échéance des horloges utilisables dans les satellites est inférieure à 10^{-10}. Aussi la relation (5) ne peut être vérifiée directement de façon significative même si l'on élimine l'effet Doppler du premier ordre par le procédé de mélange de fréquence suggéré par Badessa, Kent et Nowell (6).

Différence de décalages. — Utilisons ce procédé de mélange de fréquence dans un type d'expérience considéré par M.-A. Tonnelat (3) : mesure de la différence des décalages observables pour deux positions différentes du satellite sur son orbite. Pour chacune de ces deux positions : le signal émis par l'observateur (ν_t) est reçu dans le satellite (ν_{ts}), il y est mélangé au signal émis par l'horloge dans le satellite ($2\nu_s - \nu_{ts} = \nu'_s$). La résultante du mélange (ν'_s) est réémise en direction de l'observateur terrestre qui la reçoit (ν'_{st}) et mesure :

$$(6)\qquad \frac{\nu'_{st}-\nu_t}{\nu_t} = \frac{2}{c^2}\left[GM\left(\frac{1}{R_0}-\frac{1}{r_s}\right) + \frac{1}{2}(v_t^2-v_s^2) + (\vec{e}.\vec{v}_t)\,\vec{e}.(\vec{v}_s-\vec{v}_t)\right] + 2\left(\frac{\nu_s-\nu_t}{\nu_t}\right)$$

R_0 étant le rayon terrestre et $\vec{e}=(\vec{r}_t-\vec{r}_s)/|\vec{r}_t-\vec{r}_s|$.

Utilisons les approximations newtoniennes : $(GM/2\,a) = (2\,GM/r_s) - (v_s^2/2)$ et $r = a(1-e^2)/(1+e\cos f)$, où a est le demi-grand axe ; e, l'excentricité de l'orbite et f, l'anomalie vraie du satellite. La différence des décalages

mesurés pour deux valeurs différentes de l'anomalie vraie (f_a, f_b) s'écrit maintenant :

$$(7) \qquad \left(\frac{\nu'_{st}-\nu_t}{\nu_t}\right)\Big|_a^b = \frac{4\,\mathrm{GM}}{c^2 \mathrm{R}_0} \frac{\mathrm{R}_0}{(\mathrm{R}_0+h)} \frac{e}{(1+e)} (\cos f|_b^a) + \frac{2}{c^2}\left((\vec{e}\,.\,\vec{v}_t)\,\vec{e}\,.\,(\vec{v}_s-\vec{v}_t)\Big|_a^b\right) \pm 2\,(\alpha_s+\alpha_t)_{(\tau_t^{(b)}-\tau_t^{(a)})},$$

où h est l'altitude du périgée mesurée à partir de la surface terrestre. Ce résultat suggère les remarques suivantes :

a. Comme il a été signalé ([6]), le procédé de mélange de fréquence ne laisse apparaître que des effets Doppler du second ordre dont il est facile de tenir compte;

b. Cette mesure d'une différence de décalages fait intervenir l'instabilité des horloges sur l'intervalle de temps $(\tau_t^{(b)}-\tau_t^{(a)})$ qui sépare les passages du satellite aux deux points d'observation choisis (f_a, f_b). Cet intervalle de temps peut être court ($\sim$ 30 mn) et l'importance relative du terme d'erreur due à l'instabilité des horloges, beaucoup plus faible qu'en (5). Le gain de précision dans la mesure de l'effet gravitationnel est ainsi de l'ordre de 30;

c. le rapport des fréquences propres (ν_s/ν_t) n'apparaît pas dans (7), de sorte que l'erreur probable sur cette quantité $(\mathrm{E}\nu/\nu)$ ne peut limiter la précision de la mesure de l'effet gravitationnel.

Si les signaux font n trajets aller-retour au lieu d'un seul, le premier terme de décalage et le terme d'erreur (fonction de α) de la relation (7) sont multipliés par le même facteur : $n/2$. Ainsi, le seul avantage de multiples mélanges est l'obtention d'un décalage plus grand en valeur absolue.

La contribution du champ gravitationnel au décalage (7) provient du premier terme de (5). Elle est égale à la moitié du premier terme de (7) soit, numériquement :

$$(8) \qquad \left(\frac{\nu'_{st}-\nu_t}{\nu_t}\right)_{\mathrm{G}}\Big|_a^b = 1{,}39\,.\,10^{-9}\frac{\mathrm{R}_0}{(\mathrm{R}_0+h)}\frac{e}{(1+e)}(\cos f|_b^a).$$

Cet effet est maximal si l'altitude du périgée est faible et l'excentricité élevée.

Observation. — Limitons-nous aux mesures pour lesquelles le satellite est à plus de 30° au-dessus de l'horizon. Si l'orbite est polaire, l'altitude du périgée, de 1000 km [2 000 km], et les latitudes du périgée (β_π) et de l'observateur (β_t) telles que $\beta_t = \beta_\pi + 90°$, aux excentricités 0,1, 0,3, 0,5 et 0,9 correspondent des différences de décalage observables de 0,57, 0,4, 4,1, 7,5 [0,8, 2,4, 4, 6,7] 10^{-10} et des intervalles de temps entre les mesures de 10 à 50 mn. La stabilité d'une horloge à quartz ou d'une horloge atomique au rubidium sur d'aussi courtes périodes est de l'ordre de $3\,.\,10^{-12}$

et rend possible une observation de l'effet gravitationnel avec une précision de 1 %. A 300 Mc, une mesure à l'oscilloscope du déphasage de 30° cumulé en 20 s correspond à une observation de l'effet avec la même précision.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Nous admettons ici que le coefficient α est le même que la trajectoire de l'horloge soit ou ne soit pas une géodésique. C'est une forme différente de l'hypothèse de compatibilité.

(2) M.-A. TONNELAT, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 17, 1961, p. 59.

(3) M.-A. TONNELAT, *Ibid.*, 1, 1964, p. 79; *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4155.

(4) J. L. SYNGE, *Relativity, the General Theory*, North-Holland publ., 1960, p. 299.

(5) F. S. SIGNER, *Phys. Rev. Let.*, 104, 1956, p. 11.

(6) R. S. BADESSA, R. L. KENT et J. C. NOWELL, *Phys. Rev. Let.*, 3, 1959, p. 79.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

RELATIVITÉ. — *Sur le décalage des fréquences en Relativité générale.* Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Notations.* — Nous désignons par (i) et par (j) une source et un détecteur de vibrations. Les indices ont un rôle fonctionnel (source et observateur) et non topologique (représentation d'un point déterminé de l'espace-temps). La source et le récepteur émettent respectivement n_i et n_j pulsations pendant les temps propres $d\tau_i$ et $d\tau_j$. D'autre part, les $n_i = n_{ij}$ pulsations, transmises de (i) à (j), sont supposées en coïncidence avec les n_j vibrations du récepteur local. On définit ainsi les fréquences propres ν_i, ν_j, la fréquence transmise ν_{ij}

$$\nu_i = \frac{n_i}{d\tau_i}, \qquad \nu_j = \frac{n_j}{d\tau_j}, \qquad \nu_{ij} = \frac{n_{ij}}{d\tau_j},$$

et le décalage mesuré

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{ij} - \nu_j}{\nu_j} = \frac{n_{ij}}{n_j} - 1. \tag{1}$$

La détermination des fréquences propres dépend évidemment de l'échelle adoptée pour définir $d\tau_i$ et $d\tau_j$, tandis que le décalage mesuré (1) n'en dépend pas. Si l'échelle, sur chaque ligne d'univers, est définie par les vibrations N_i et N_j d'horloges locales (o) supposées identiques (graduation en temps propre par horloges standards), l' « hypothèse de cohérence » [J. L. Synge ([1])],

$$\nu_i = \nu_j = \text{Cte}$$

est valable pour une source et un récepteur identiques quelle que soit la ligne d'univers choisie.

Cette définition permet d'interpréter le décalage expérimental (1) comme l'expression du décalage théorique $(\nu_{ij} - \nu_i)/\nu_i$.

2. *Décalage des fréquences si la source ou le récepteur est en repos dans un champ de gravitation.* — Nous supposons l'espace-temps stationnaire et adoptons un système de référence lié à l'appareil (source ou absorbeur), supposé « en repos » dans le champ de gravitation. Cette hypothèse signifie qu'en l'absence de champ de gravitation, le système de référence ainsi défini serait approximativement minkowskien dans le type d'expérience considérée. Désignons par (i') et par (j') cette source ou ce récepteur. Nous avons établi ([2]) les formules suivantes qui précisent, dans ce cas, l'expression du décalage.

Pour un observateur (j') au repos :

$$\frac{\nu_{ij'}}{\nu_{j'}} = \frac{n_{ij'}}{n_{j'}} = \left\{ \frac{-\beta_{ij'}^2 + \left[\sqrt{(g_{00})_i} + (\gamma_p)_i \beta_{ij'}^p\right]^2}{(g_{00})_{j'}} \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 - \dfrac{\beta_{ij'}^r}{\sqrt{(g_{00})_i} + (\gamma_p)_i \beta_{ij'}^p}}. \tag{2}$$

Pour une source (i') au repos :

$$(3)\qquad \frac{\nu_{i'j}}{\nu_j} = \frac{n_{i'j}}{n_j} = \left\{ \frac{(g_{00})_{i'}}{-\beta_{ji'}^2 + \left[\sqrt{(g_{00})_j} + (\gamma_p)_j \beta_{ji'}^p\right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\beta_{ji'}^r}{\sqrt{(g_{00})_j} + \gamma_p \beta_{ji'}^p} \right].$$

On a posé $\vec{\beta}^r = \vec{v}^r/c$, $\beta^p = v^p/c$, $\gamma_p = g_{0p}/\sqrt{g_{00}}$, la direction $\vec{r}$ étant définie par le sens de propagation des rayons lumineux. La formule (2) se rapporte au système (j'), la formule (3) au système (i') ; les $(g_{\mu\nu})_{ij'}$ représentent donc les composantes, définies dans le système (j'), du tenseur métrique au point (i).

On constate aisément que (2) et (3) ne peuvent être réciproques puisque la source et l'observateur ne jouent pas — dans l'un et l'autre cas — le même rôle par rapport aux étoiles fixes. Elles s'expriment par un formalisme analogue à celui de la Relativité restreinte en faisant intervenir la vitesse et le temps standard définis par C. Cattaneo [(3), (2)]. Enfin, en l'absence de champ de gravitation ($g_{00} = 1$, $\gamma_j = 0$), (2) se réduit à la formulation classique de la Relativité restreinte.

3. *Décalage des fréquences, la source et l'observateur étant en mouvement dans un champ de gravitation.* — Supposons maintenant que l'observateur vrai (j) coïncide instantanément avec j' mais soit animé d'un mouvement relatif par rapport à j'. On explicitera le décalage ν_{ij}/ν_j en faisant intervenir successivement les expressions (2) et (3). Le nombre de pulsations $n_{j'}$ émis par le relai fictif immobile est supposé égal au nombre $n_{j'j} = n_{i'j}$ transmises par ce relais à l'observateur vrai (j). Le rapport des pulsations concomitantes $n_{ij'}(= n_{ij})/n_j$ permet de définir

$$(4)\quad \frac{\nu_{ij}}{\nu_j} = \frac{n_{ij}}{n_j} = \left\{ \frac{1 - (\beta_j \cos\theta_j)/\left[\sqrt{(g_{00})_j} + (\gamma_p)_j \beta_j^p\right]}{1 - (\beta_i \cos\theta_i)/\left[\sqrt{(g_{00})_i} + (\gamma_p)_i \beta_i^p\right]} \right\} \left\{ \frac{-\beta_i^2 + \left[\sqrt{(g_{00})_i} + \gamma_p \beta_i^p\right]^2}{-\beta_j^2 + \left[\sqrt{(g_{00})_j} + \gamma_p \beta_j^p\right]} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Les quantités (i) ou (j) se rapportent maintenant aux points (i) ou (j) et sont calculées dans le repère « fixe » $i' = j'$ formé par le système de référence lié au corps central. Les angles θ_i et θ_j sont formés par la direction des vitesses de la source et de l'observateur avec la direction $\vec{r}_{ij}$ de propagation des rayons lumineux.

Si le système de référence fixe est un espace de Schwarzschild

$$g_{00} = 1 - \frac{2U}{c^2}, \qquad U = \frac{GM}{r}, \qquad \gamma_p = 0,$$

l'approximation de (4) à $\varepsilon^3 = 1/c^3$ près conduit à l'expression suivante du décalage

$$(5)\qquad \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{ij} - \nu_j}{\nu_j} \simeq \frac{U_j - U_i}{c^2} + \beta_i \cos\theta_i - \beta_j \cos\theta_j + \beta_i^2 \cos^2\theta_i - \beta_i\beta_j \cos\theta_i \cos\theta_j + \frac{\beta_j^2}{2} - \frac{\beta_i^2}{2}.$$

Ces résultats sont identiques à ceux que J. L. Synge déduit d'une fonction d'univers [1]; ils coïncident aussi avec ceux que J. P. Richard obtient par une méthode plus heuristique [4].

4. *Application aux décalages des fréquences pour des signaux terre → satellite.* — S'il s'agit d'un signal satellite → terre, le décalage $\Delta\nu/\nu$ s'obtient à partir de (5) en posant $(i) = s$, $(j) = t$; s'il s'agit d'un signal terre → satellite, le décalage $\Delta'\nu/\nu$ se déduit de la formule ainsi obtenue en changeant s en t dans les termes en β, en changeant aussi θ en $\pi - \theta$, la direction des rayons lumineux étant inversée. On constate aisément que la différence $(\Delta\nu/\nu) - (\Delta'\nu/\nu)$ ne contient plus les termes parasites du premier ordre.

Si, appliquant la méthode suggérée par Badessa [5], un signal de fréquence ν_t émis par la terre, est mélangé après réception sur le satellite à un signal de fréquence double, la fréquence résultante sera

$$\nu'_s = 2\nu_t - (\nu_t + \Delta'\nu_t) = \nu_t - \Delta'\nu_t.$$

Retransmise à la terre, elle possédera, à l'arrivée, la fréquence

$$\nu'_{tst} = \nu'_s + \Delta\nu'_s = \nu_t + \Delta\nu_t - \Delta'\nu_t - \Delta\Delta'\nu_t$$

et l'on observera un décalage

$$(6) \qquad \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu'_{tst} - \nu_t}{\nu} = \frac{2\,U_t - U_s}{c^2} + \beta_t^2 - \beta_s^2 + 2\beta_t \cos\theta_t\,(\beta_s \cos\theta_s - \beta_t \cos\theta_t).$$

Supposons, pour simplifier, que le satellite soit au zénith de l'observateur $(\theta_t = \pi/2)$. Désignons par a, e, φ le demi-grand axe, l'excentricité et l'anomalie excentrique de l'orbite du satellite. Il vient

$$c^2 \frac{\Delta\nu}{\nu} = 2\,GM\left[\frac{1}{R} - \frac{1 + e\cos\varphi}{a(1 - e^2)} - \frac{1 + e^2 + 2e\cos\varphi}{2a(1 - e^2)}\right] + v_t^2.$$

La différence des mesures réalisées au voisinage du périgée $(\varphi = 0)$ et de l'apogée $(\varphi = \pi)$ serait alors

$$c^2\left[\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_a - \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_p\right] = \frac{8\,Gme}{a(1 - e^2)},$$

le décalage gravitationnel intervenant pour moitié.

Si la trajectoire du satellite est très approximativement circulaire $(e = 0,\ a = R + h)$, le décalage

$$c^2 \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{GM}{R(R + h)}(2h - R) + v_t^2$$

change de signe pour $h = R/2$ $(v_t^2 \sim 0)$. Ce résultat était déjà acquis dans le cas d'un trajet aller du signal [[6], [2]].

Enfin, si les vitesses angulaires de l'observateur et du satellite sont sensiblement identiques ($\omega^2 = v_s^2/(R+h)^2 = v_t^2/R^2$, $v_s^2 = GM/R+h$), il vient, ainsi pour ce « satellite de vingt-quatre heures »

$$c^2\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{GM}{R(R+h)}\left[2h - \frac{Rh(2R+h)}{(R+h)^2}\right] = \frac{GMh^2}{R(R+h)^3}(2h+3R).$$

La discussion sur les possibilités expérimentales de tester la formule (6) a été explicitée par J. P. Richard (4).

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. L. SYNGE, *Relativity, The general theory*, North Holland publ., 1960, p. 299.
(2) M. A. TONNELAT, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, 1964, p. 79.
(3) C. CATTANEO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 27, 1959, p. 34; Cours Collège de France 1962.
(4) J. P. RICHARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4151.
(5) R. S. BADESSA, R. L. KENT et J. C. NOWELL, *Phys. Rev. Let.*, 3, 1959, p. 79.
(6) V. L. GINZBURG, Z. *Eksp. Teor. Fiz.*, 30, 1956, p. 213; *Usp. Fiz. Nauk.*, 63, 1957, p. 119.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Processus de Markov en Mécanique statistique classique et recherche d'une dynamique compatible avec la probabilité.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je reprends le modèle des constellations utilisé dans une Note précédente ([1]), à laquelle je renvoie pour les définitions et notations. Faisant abstraction pour un instant de toute dynamique, on peut considérer chaque constellation C_i comme un état au sens de la théorie des probabilités, et concevoir un processus de Markov *simple, stationnaire, et à nombre fini d'états*, qui fait passer le système de l'état C_i à l'état C_j avec une probabilité P_{ij}. Nous raisonnerons pour simplifier sur des transitions comptabilisées à des instants multiples d'un même quantum τ fixé mais arbitraire et fini (on pourrait sans difficulté passer au cas d'un processus permanent).

Il faut remarquer que tout processus stochastique qu'on peut imaginer en Mécanique statistique a obligatoirement un caractère markovien simple dès qu'on admet que les transitions issues d'un état macroscopique donné sont régies uniquement par la donnée des paramètres qui définissent cet état (par exemple la distribution $\{n_\rho\}$ dans le modèle particulier des constellations); c'est le cas aussi bien pour la démonstration cinétique du théorème H que pour l'établissement de l'équation directrice (« master equation »).

1. *Dynamique hamiltonienne et processus de Markov.* — En parallèle aux considérations développées dans ma précédente Note, on peut se demander si le caractère markovien d'un processus est compatible avec une dynamique hamiltonienne, et de manière plus générale avec une dynamique à mesure invariante.

Soit T la transformation dynamique dans le temps τ et C_i une constellation initiale; nous posons toujours ([1]) $\omega_{ij} = \text{mes}\,(TC_i \cap C_j)$. Si l'on admet l'équiprobabilité initiale (densité $d\Omega/\Omega_i$) du point de phase X sur C_i, la probabilité qu'au temps τ le point TX se trouve sur C_j est obligatoirement

$$P_{ij} = \frac{\omega_{ij}}{\Omega_i}. \tag{1}$$

La dynamique nous définit donc bien une probabilité de transition entre o et τ. Mais passons à l'étape suivante. Posons

$$\omega_{ij,k} = \text{mes.}\,[T\,(TC_i \cap C_j) \cap C_k] = \text{mes}\,(T^2 C_i \cap TC_j \cap C_k).$$

L'équiprobabilité est conservée sur $TC_i \cap C_j$ en vertu de l'invariance de la mesure, mais le point TX ne peut se trouver en τ dans $C_j - (TC_i \cap C_j)$.

La probabilité de la transition $C_j \to C_k$ entre τ et 2τ a donc pour valeur $\omega_{ij,k}/\omega_{ij}$. Pour qu'il y ait processus de Markov il faut qu'on ait

$$\frac{\omega_{ij,k}}{\omega_{ij}} = \frac{\omega_{jk}}{\Omega_j}, \quad \forall\, i, j, k \tag{2}$$

(ce n'est d'ailleurs pas suffisant). Cette égalité signifie que les points X qui, dans C_j, proviennent à l'instant τ de constellations autres que C_i, se « mélangent proportionnellement » à ceux qui viennent de C_i; c'est l'hypothèse qu'on admet habituellement [*voir* [2] par exemple] pour perpétuer la validité du théorème H à tout instant et expliquer ainsi la décroissance probable de H. Cette hypothèse n'est pas justifiée, *en général, tout au moins pour le modèle particulier des constellations* défini par le découpage de l'espace μ en cubes D_ρ.

Pour ce modèle, appelons sommet d'une constellation l'intersection de Σ avec toute arête à une dimension des cubes Δ qui découpent sur Σ la constellation considérée. Un sommet appartient toujours à plusieurs constellations. On a alors le théorème suivant :

Soit un mouvement de classe C_1 *et à mesure invariante. Si une constellation* C_j *est telle que : a. elle contient* à son intérieur *le transformé* TA *du sommet* A *d'une constellation quelconque : b.* T^2A *est encore* intérieur *à une constellation : c.* TC_j *coupe* $q > 1$ *constellations* C_k *avec des intersections de mesure positive; alors il existe* $q - 1 > 0$ *valeurs de k accompagnées chacune d'au moins une valeur de l'indice i pour lesquelles les égalités* (2) *sont impossibles.* C'est presque évident : désignons par C_i les constellations attenant au sommet A ; en raison de la différentiabilité on a $\text{mes}(TC_i \cap C_j) > 0$: si chaque $T^{-1}C_k$ coupait tout $TC_i \cap C_j$, chaque $T^{-1}C_k$ contiendrait TA, donc chaque C_k contiendrait T^2A; or ceci est impossible en vertu de l'hypothèse *b*. Il existe donc des indices *i*, *k* tels que $\omega_{ij,k} = 0$, $\omega_{ij} \neq 0$ et $\omega_{jk} \neq 0$, ce qui est contraire à (2).

On peut voir ensuite que les systèmes tels que toute constellation désobéit à une seule des trois conditions *a*, *b*, *c* sont très particuliers (si même ils existent) et en tout cas dépourvus d'intérêt physique. Pour les systèmes physiquement intéressants par conséquent la probabilité de la transition $C_j \to C_k$ dépend, non seulement de C_j et C_k, mais encore de tout état antérieur choisi comme initial : *l'influence de celui-ci est indélébile, et le processus ne peut être markovien.*

2. Or on ressent trop profondément le besoin, en vue de l'explication physique, du processus de Markov pour songer à l'abandonner, et ici encore on est amené à remettre en question la dynamique hamiltonienne. En se reportant à ce qui précède on voit aisément dans quel sens il faudrait la corriger : en supposant qu'au mouvement hamiltonien se superpose un phénomène qui a pour effet de disperser, aux instants $m\tau$, l'ensemble des points X qui viennent d'arriver dans chaque constellation. Sur un

processus de ce genre, assez artificiel mais suggestif, on montre aisément qu'il y a ergodisme si la surface Σ jouit de ce que Khinchine appelle la transitivité au sens large ([3]).

3. *Dynamique des actions électromagnétiques retardées.* — Nous sommes ainsi amené à rechercher une dynamique qui jouisse, par rapport à la Mécanique usuelle, d'une sorte de dispersion entraînant l'apparition de la probabilité comme conséquence naturelle, et qui possède également un caractère d'irréversibilité. On aperçoit immédiatement une telle dynamique : c'est celle qui tient compte du retard des actions électromagnétiques, que j'ai déjà invoqué, pour les mêmes raisons de fond, pour expliquer le mécanisme des transitions quantiques et leur irréversibilité ([4]). M. O. Costa de Beauregard a également signalé, quoique dans un esprit assez différent, une équivalence entre les actions retardées et la croissance de l'entropie ([5]).

Deux traits essentiels distinguent la dynamique des actions électromagnétiques retardées de la dynamique hamiltonienne.

a. Les forces électromagnétiques subies à l'instant t par une molécule I_0 de la part d'une molécule I dépendent de potentiels de Liénard-Wiechert émis par I à l'instant $t - r/c$. Or on peut facilement voir que ces potentiels sont un cas particulier de potentiels exprimés par des intégrales de ligne que j'ai explicités dans un autre travail ([6]). Les équations de la dynamique deviennent alors des *équations intégrodifférentielles*, et la détermination du mouvement s'obtient en imposant, non plus des conditions initiales, mais des *conditions héréditaires*. On sait que Volterra avait déjà envisagé ce genre de dynamique.

b. L'action électromagnétique retardée s'accompagne dans les accélérations, donc dans les interactions, d'une émission de rayonnement. Cette émission sera plus ou moins compensée par le rayonnement en retour de l'environnement. Il n'existe donc plus de système isolé, et la constance de l'énergie ne peut subsister qu'en moyenne.

Cette dynamique semble susceptible de lever les difficultés de la Mécanique statistique pour les raisons suivantes, dont je ne puis pour l'instant qu'avancer la vraisemblance physique.

a. L'observation ne nous permet de connaître que les conditions initiales d'un système. Mais l'évolution ultérieure de celui-ci dépend de toutes les données antérieures à l'instant zéro, inaccessibles par définition. Par conséquent, même si nous connaissons parfaitement la position du point de phase à l'instant zéro, son mouvement ultérieur nous apparaîtra, au moins en partie, imprévisible et aléatoire. *La probabilité ne provient pas d'une information incomplète sur les conditions initiales, mais de notre impuissance à prendre en compte tout le passé.* On peut penser que le phénomène est le même dans n'importe quel jeu de hasard : l'histoire du lanceur de dés ne lui fait jamais recommencer le même geste.

b. La microréversibilité n'existe plus : le renversement des vitesses n'inverse pas la trajectoire, puisque le passé agit toujours dans le même sens. Il n'y a plus symétrie entre le passé et l'avenir, et *une telle mécanique est, par essence, irréversible.*

c. Le raccord avec la Mécanique hamiltonienne, considérée comme une première approximation, n'est peut-être pas aussi malaisé qu'il pourrait le paraître. En particulier il est assez vraisemblable que les deux théorèmes de Birkhoff puissent subsister, avec des modifications mineures. On peut en effet regarder le mouvement réel comme un mouvement hamiltonien corrigé — correction qui sera très faible en raison de la petitesse de r/c — de l'influence du passé; les équations du mouvement peuvent donc s'écrire sous la forme $dx^i/dt = F^i(x^k) + \xi^i(t)$, $\xi^i(t)$ tenant compte des effets de la trajectoire passée proprement dite et du rayonnement en retour de l'environnement. On peut alors espérer qu'il suffise de conditions très générales de moyenne sur les ξ^i (telles que la conservation en moyenne de l'énergie) pour garder au premier théorème de Birkhoff (existence d'une limite temporelle pour la moyenne de toute fonction de phase) toute sa valeur, le second théorème (égalité des moyennes temporelles et de phase) s'ensuivant sans changement, sous l'hypothèse de la transitivité. Mais celle-ci apparaît maintenant bien plus facile à obtenir, car son obstacle majeur, l'existence éventuelle d'intégrales premières du mouvement autres que l'énergie, a disparu.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) F. Fer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3873.
(2) R. C. Tolman, *The principles of statistical mechanics*, Oxford, University Press, 1962.
(3) A. I. Khinchine, *Mathematical foundations of statistical Mechanics*, Dover, New-York, 1949.
(4) F. Fer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2983, 3215 et 3435.
(5) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, n° 96, 1958.
(6) F. Fer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 567 et 1191; 240, 1955, p. 600.

(*Institut du Radium, boul. Clémenceau, Orsay et École des Mines, 60, boul. Saint-Michel, Paris.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Accélération et réflexion symétriques de jets intenses de plasma dans une même structure haute fréquence.* Note (*) de M. **Térenzio Consoli**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne le principe et la théorie abrégée d'un dispositif permettant simultanément l'accélération, la réflexion et l'interaction de jets intenses de plasma.

Dans une série de publications (1), le principe, la théorie et la vérification expérimentale de l'accélération, de la réflexion et de l'accumulation de jets de plasma par des structures appropriées séparées ont été présentées. Dans la Note présente, on décrit une nouvelle combinaison de champs haute fréquence (stationnaire ou progressif amorti) et de champs magnétiques statiques inhomogènes, réunissant les trois fonctions dans la même structure.

1. *Équations des champs. Hypothèses.* — 1° Les champs haute fréquence en question sont :

a. soit ceux du mode cylindrique TE_{112} dans le cas du champ haute fréquence stationnaire (*fig.* 1 A *a*) :

b. ou encore deux champs haute fréquence amortis, à polarisation circulaire droite, attaquant la cavité cylindrique par les bouts opposés (*fig.* 1 A *b*).

2° Le champ magnétique statique inhomogène est essentiellement un champ axial, dont la variation selon z a une allure parabolique (*fig.* 1 B) définie par les équations :

$$\overline{B}_x = -\left(\alpha z + \frac{\beta}{2}\right)x,$$

$$\overline{B}_y = -\left(\alpha z + \frac{\beta}{2}\right)y,$$

$$\overline{B}_z = \alpha\left(z^2 - \frac{x^2+y^2}{2}\right) + \beta z + B_0,$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{\Delta}{\left(\frac{y}{4}\right)^2}; \qquad \beta = -\frac{4}{3}\frac{\Delta}{\frac{y}{4}}; \qquad \Delta = B_0 - B_1 \ldots.$$

3° On suppose en outre qu'il peut exister un champ de charge d'espace dont seule la composante axiale $\mathcal{E}(z)$ n'est pas négligeable et est quasi indépendante de la coordonnée $r (r^2 = x^2 + y^2)$.

4° Enfin on peut superposer au champ statique un champ multipolaire radial, créé par p paires de conducteurs rectilignes (*fig.* 1 C) entourant la cavité cylindrique.

L'étude du mouvement des deux fluides dans l'hypothèse des collisions et des pressions cinétiques nulles décrit bien le phénomène physique quand on travaille à très fort champ électrique haute fréquence

($E \cong 10^5$ à 10^6 V/m, obtenu avec une puissance haute fréquence pulsée de 100 kW à 1 MW en longue impulsion, 100 µs), car alors les collisions $e - i$ dans le milieu totalement ionisé qu'on crée ainsi, sont rares.

En utilisant le même artifice que dans (²) tout se passe comme si le fluide en mouvement était formé de particules fictives ayant pour masse transversale la masse de l'électron qui peut être relativiste et pour masse longitudinale celle de l'ion.

Compte tenu de ces champs, les équations réduites du mouvement s'écrivent :

$$X' = \Gamma\left\{ -\sin\pi Z \sin\tau - \left(\frac{2}{3}Z^2 - \frac{4}{3}Z + \frac{b_0}{\delta}\right) Y\delta - \frac{2}{3}\delta \times \int \left[Z^2 - \frac{g^2}{\pi^2}(X^2+Y^2) - 2Z\right] dY - \frac{g}{\pi}\gamma \int (X^2 - Y^2)\, dZ \right\} + X'_0,$$

$$Y' = \Gamma\left\{ \left(\frac{2}{3}Z^2 - \frac{4}{3}Z + \frac{b_0}{\delta}\right) X\delta + \frac{2}{3}\delta \times \int \left[Z^2 - \frac{g^2}{\pi^2}(X^2+Y^2) - 2Z\right] dX + \frac{2g}{\pi}\gamma \int XY\, dZ \right\} + Y'_0,$$

$$Z'' = K\frac{g^2}{\pi^2}\left\{ \delta\frac{4}{3}(Z-1)(X'Y - XY') + \pi X' \cos\pi Z \sin\tau \right\},$$

$$\Gamma = \left\{ 1 - g^2(X'^2 + Y'^2) + \pi^2 Z'^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \qquad K = A\frac{m_0}{M},$$

$$g = \frac{eE_0}{m_0\omega c}, \qquad \tau = \omega t;$$

A, nombre de charge de l'ion,

$$\delta = \frac{e\Delta}{m_0\omega}, \qquad b_0 = \frac{eB_0}{m_0\omega}, \qquad X = \left(\frac{gc}{\omega}\right)^{-1} x, \qquad Y = \left(\frac{gc}{\omega}\right)^{-1} y, \qquad Z = \left(\frac{\pi c}{\omega}\right)^{-1} z,$$

$$X' = (gc)^{-1}\dot{x}, \qquad Y' = (gc)^{-1}\dot{y}, \qquad Z' = (\pi c)^{-1}\dot{z}, \qquad 0 \leqq Z \leqq 2,$$

$$\gamma = \frac{eB_\perp}{m_0\omega}, \qquad B_\perp = \frac{3\mu_0 I}{\pi R}, \qquad \gamma = \frac{eB_\perp}{m_0\omega}.$$

2. *Discussion des résultats.* — Les équations exactes ont été résolues à l'aide d'un calculateur analogique. Les enregistrements types des figures 2 et 3 représentent les mouvements axiaux et radiaux $Z = f(\tau)$, $X = f(Y)$ ainsi que les énergies normalisées parallèle et perpendiculaire Z'^2 et $X'^2 + Y'^2$ dans le cas où $\gamma = 0$ (absence de champ radial).

— Si l'on interprète ces courbes, tout se passe alors comme si l'on obtenait dans chaque moitié de la cavité cylindrique deux faisceaux ayant la même constitution que ceux décrits en détail dans les références [(¹), (²), (³)], c'est-à-dire formés d'un faisceau central d'ions à énergie principalement parallèle, entourés d'une couche cylindrique d'électrons à énergie perpendiculaire, mais tels que les vitesses axiales $\dot{Z}_e = \dot{Z}_i$ soient égales.

— Le faisceau créé dans chaque moitié est freiné dans l'autre, les particules oscillant dans une cuvette de potentiel à flancs très raides au voisinage de $Z = 1/2$ et $3/2$ (soit au $1/4$ et $3/4$ de la longueur de la cavité).

— Dans le plan médian de symétrie qui est aussi le plan où la densité et les interactions sont plus grandes, l'énergie perpendiculaire est minimale et l'énergie parallèle maximale.

— Pour chaque paire de charges (e, i) créée aux extrémités de la cavité et dont l'énergie est celle du premier potentiel d'ionisation des atomes neutres injectés, il y a un premier saut brusque de l'énergie dans les zones de résonance $\omega_{ce} = \omega_{\text{HF}}$, situées à $Z = 1/2$ et $Z = 3/2$ ou à leurs environs

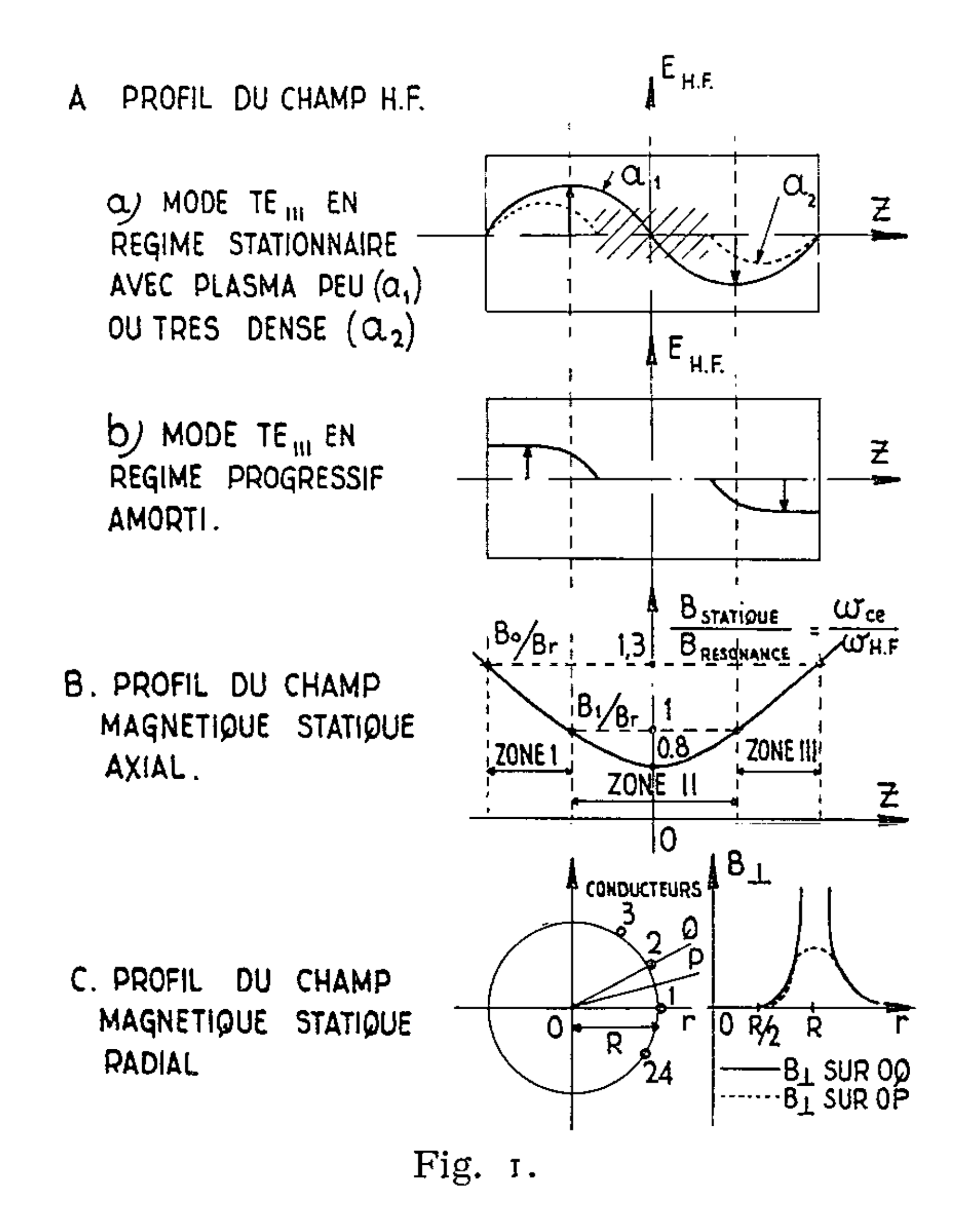


Fig. 1.

(s'il y a un effet relativiste). Par la suite, l'énergie parallèle oscille avec des amplitudes croissantes en s'annulant à chaque réflexion alors que l'énergie perpendiculaire augmente sans cesse (*fig.* 3). L'évolution de ces énergies quand on néglige les rayonnements est décrite par l'équation de conservation

$$\frac{d}{dt}[\mathrm{W}_{ce\perp} + \mathrm{W}_{ce\parallel}] + \mathrm{W}_{ci\parallel} + (\vec{p}.\vec{\mathrm{E}})_{\perp} = 0, \qquad \text{où} \quad \vec{p} = e.\vec{r}.$$

3. *Influence des divers paramètres physiques.* — Dans l'étude théorique on a considéré séparément l'influence des champs magnétiques axiaux (b_0, δ) et radiaux (γ) du champ électrique haute fréquence (g) et des conditions initiales (X_0, Y_0, Z_0, X'_0, Y'_0, Z'_0).

On retrouve en ce qui concerne les paramètres b_0, δ, g des résultats semblables à ceux publiés dans ([3]). On réserve à une publication plus détaillée l'exposé de l'influence des autres facteurs physiques.

Il faut signaler quand même que l'adjonction d'un champ radial ne perturbe pas le fonctionnement de l'accélérateur. En particulier, dans le

cas où ce champ est produit par 12 paires de conducteurs, on trouve que dans un diamètre de 0,5 fois celui de la cavité, ce champ est nul et par suite les trajectoires ne sont pas modifiées. Au-delà de cette limite, l'effet bénéfique du champ radial se ramène à une contraction des orbites. Enfin dans les deux quarts de longueur de la cavité (en comptant à partir des extrémités) où $\omega_{ce} > \omega_{HF}$, à cause du régime de propagation en mode siffleur, il n'y a pas de limitation dans l'intensité des faisceaux accélérés, le champ haute fréquence du mode TE_{112} se modifie à cause du milieu ionisé comme représenté sur la figure 1 A et cette modification qui a lieu sur la longueur n'entraîne pas un glissement important de la fréquence de résonance de la cavité.

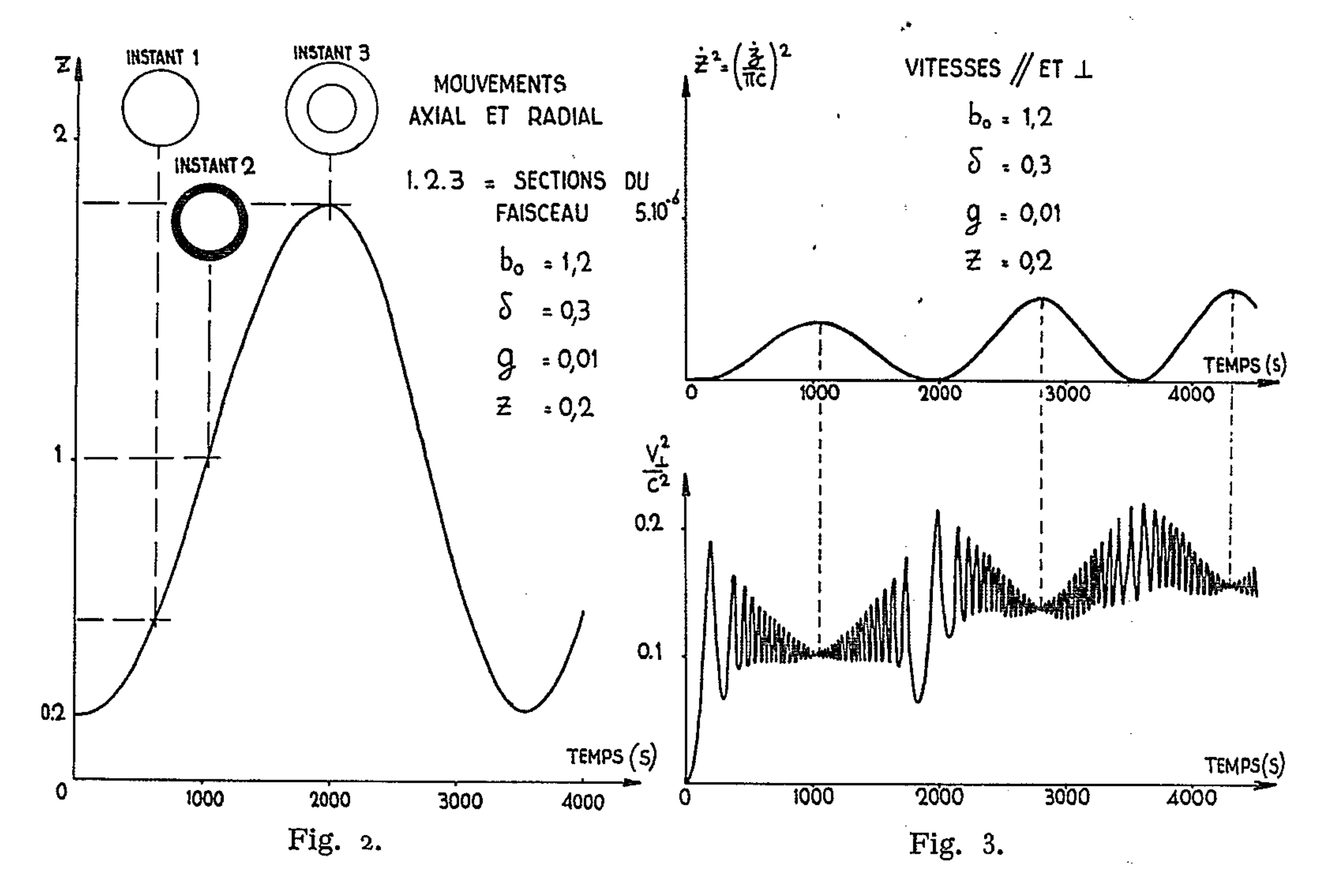


Fig. 2.

Fig. 3.

La théorie prévoit qu'avec une puissance appliquée de 2 MW, des faisceaux de 50 A d'ions et d'électrons d'énergie de 20 keV (‖ pour les ions, ⊥ pour les électrons) peuvent être obtenus.

L'étude expérimentale de cette extension est en cours. On voudra bien en accepter les prévisions sous réserve de vérification.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) *Cf.* références citées dans *Fusion Nucléaire*, 5, n° 1, 1965.

(2) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Ibid.*

(3) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Phys. Lett.*, 10, n° 1, 1964, p. 67-69.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Services de Physique appliquée,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Neutrons produits par une expérience de striction linéaire rapide.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bobin**, transmise par M. Louis Néel.

Les décharges dans le deutérium produisent une faible émission de neutrons dont l'origine est attribuée à un phénomène de turbulence.

Les décharges dans le deutérium à une densité telle que pendant le choc, les ions et les électrons soient découplés ([1]), ont produit des neutrons dont nous avons mesuré le nombre (compteur BF 3) et l'instant d'émission (scintillateur plastique). La figure 1 nous montre, à énergie constante, le nombre de neutrons en fonction de la densité. Il n'est notable que dans la gamme 6-12 μ de mercure. Seules quelques expériences à la limite de préionisation, ont produit en abondance des neutrons correlés avec des instabilités.

Pour déterminer le mécanisme d'émission dans les autres cas, nous évaluons d'abord la température T_i des ions à la première contraction (*fig.* 2) connaissant l'intensité I (A) du courant de décharge, le nombre N d'ions par tranche de 1 cm suivant l'axe et la température T_e des électrons [estimée à 10^6 °K ([1])] au moyen de la relation de Bennett :

$$I^2 = 200 N k (T_e + T_i).$$

L'existence de T_i et le comportement ultérieur d'un gaz contenant n ions par centimètre cube, sont gouvernés par différents temps de relaxation (en s) :

— thermalisation des ions :

$$t_{DD} = \frac{16,1\, T_i^{\frac{3}{2}}}{n \operatorname{Log} \Lambda} \qquad [\operatorname{Log} \Lambda \sim 10\ (^2)\ ];$$

— ralentissement des ions rapides par un gaz d'électrons :

$$\tau = \frac{28\, T_e^{\frac{3}{2}}}{n};$$

— équipartition de l'énergie entre les ions et les électrons de masses m_i et m_e (g) respectivement :

$$t_{DE} = 4,7 \frac{m_e m_i}{n \operatorname{Log} \Lambda} \left(\frac{T_e}{m_e} + \frac{T_i}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

D'autre part, le temps caractéristique de la phase finale de la première contraction pendant lequel la vitesse de compression est la plus grande, est d'environ $0,5 \cdot 10^{-6}$ s comme le montrent les clichés pris avec la caméra à fente ([1]).

Examinons alors les oscillogrammes de la figure 3; d'abord le cas 3 *a* : la pression initiale est de 6,5 μ, ce qui donne

$$t_{DD} \sim \tau \sim 1,2 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{s} \qquad \text{et} \qquad t_{DE} \sim 2 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{s}.$$

Les ions ne sont thermalisés qu'après la première contraction, tandis que se réalise l'équilibre avec les électrons, à une température inférieure à

celle qui correspondrait à l'énergie moyenne acquise pendant la compression, et l'oscillogramme nous montre une émission de neutrons d'autant plus grande que l'énergie moyenne des ions s'abaisse.

Par contre, dans le cas 3 *b*, pression initiale 8,5 μ, soit $t_{DD} \sim 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ s, $\tau \sim 10^{-6}$ s, $t_{DE} \sim 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ s, les ions peuvent être thermalisés à l'instant

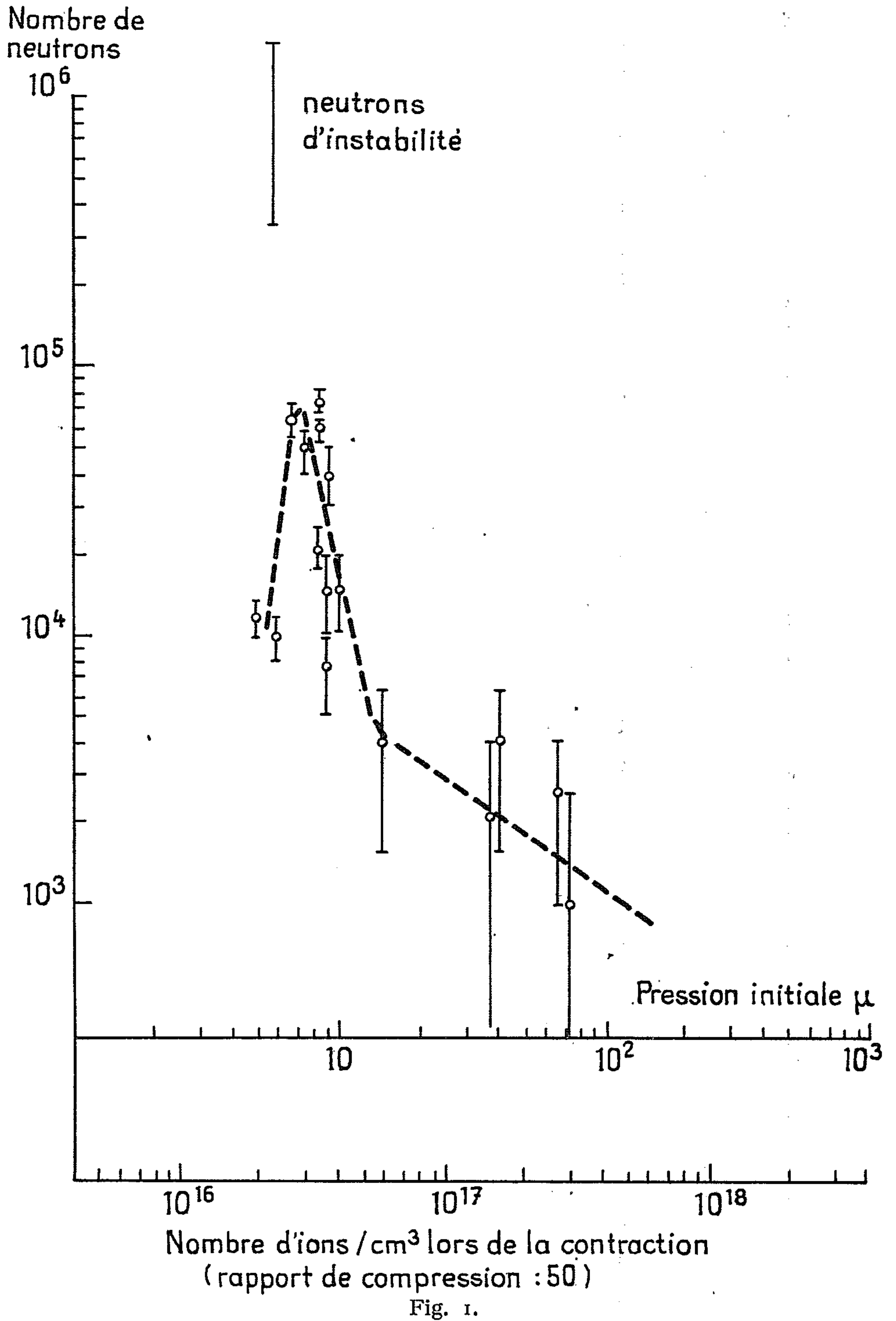


Fig. 1.

de la première contraction à une température supérieure à celle du gaz d'électrons, l'équilibre se produisant ensuite. Une bouffée très brève de neutrons contemporaine de la première contraction est suivie d'une seconde, dont l'évolution dans le temps est identique à celle du cas précédent.

Dans l'un et l'autre cas un maximum de l'émission est donc atteint en un temps de 10^{-6} s, lorsque les ions et les électrons sont à une même température, incompatible avec un nombre suffisant de réactions thermonucléaires, et donnée par la courbe en pointillé de la figure 2.

En l'absence des signes qui traduisent la formation d'étranglements dans la colonne de plasma : pic aigu de tension, plus de 10^6 neutrons, les instabilités ne peuvent donc avoir qu'une amplitude faible, telles celles que produirait un commencement de turbulence. Or, l'application des

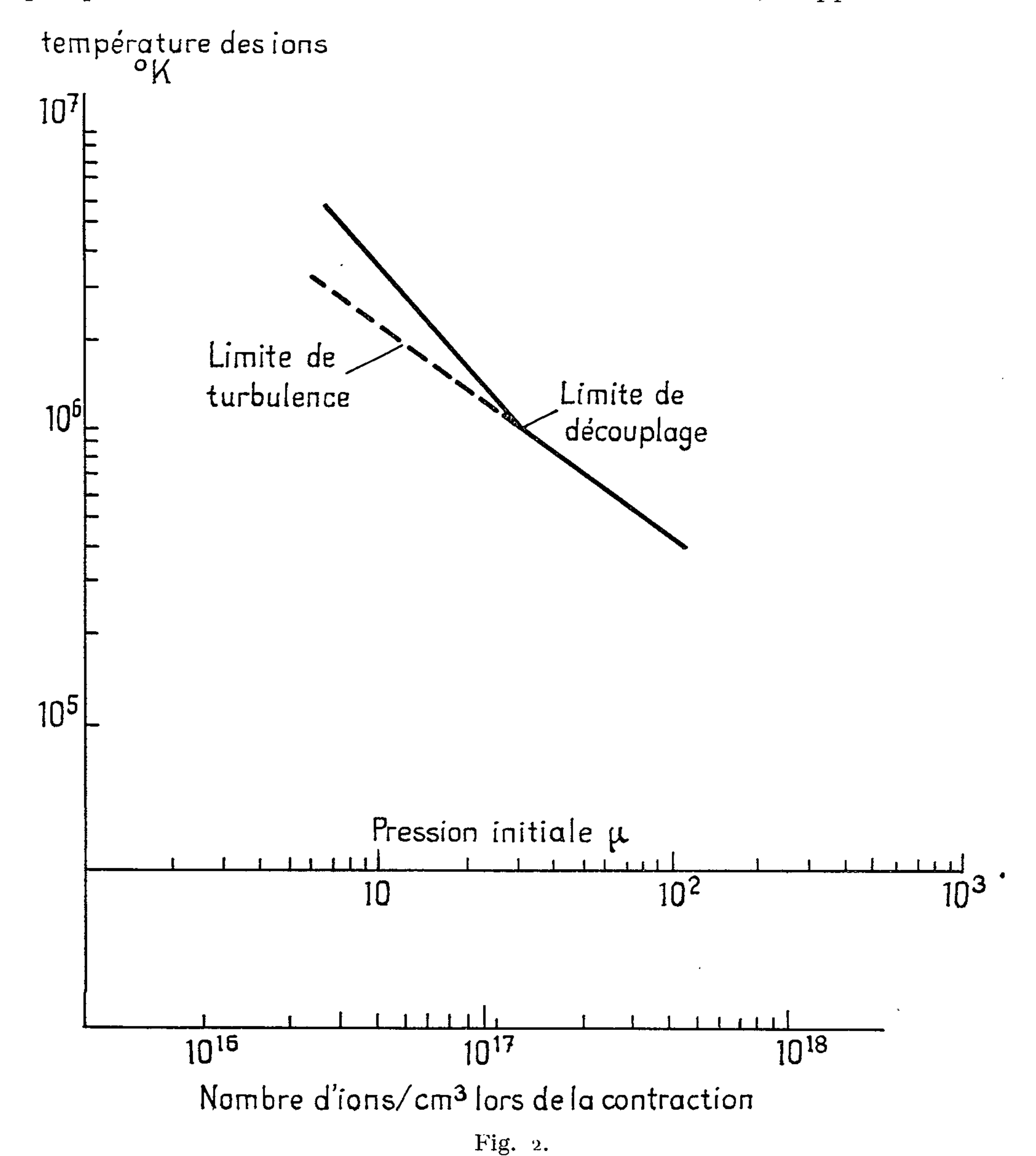


Fig. 2.

théories de la turbulence au cas des plasmas à un seul fluide conduit à une condition nécessaire d'instabilité (³)

$$\frac{T^4}{n} \geqq 10^8$$

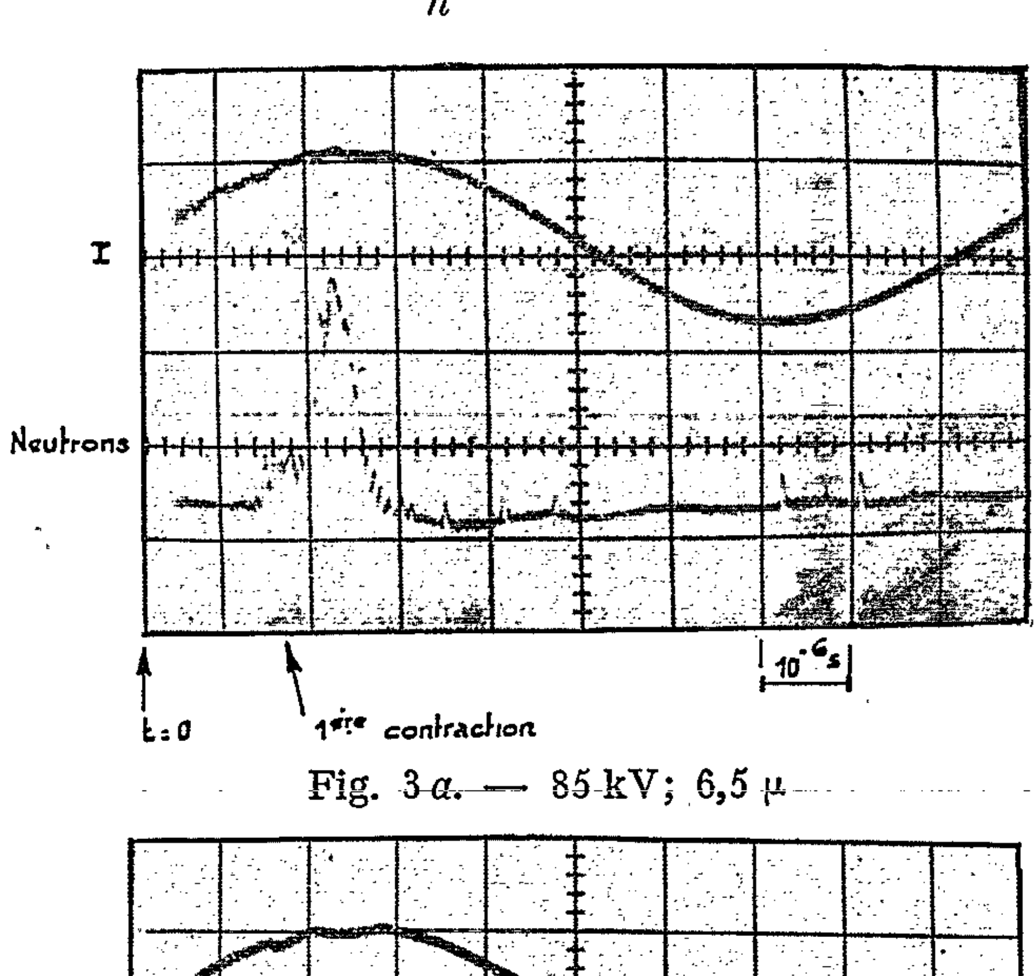


Fig. 3 *a*. — 85 kV; 6,5 μ

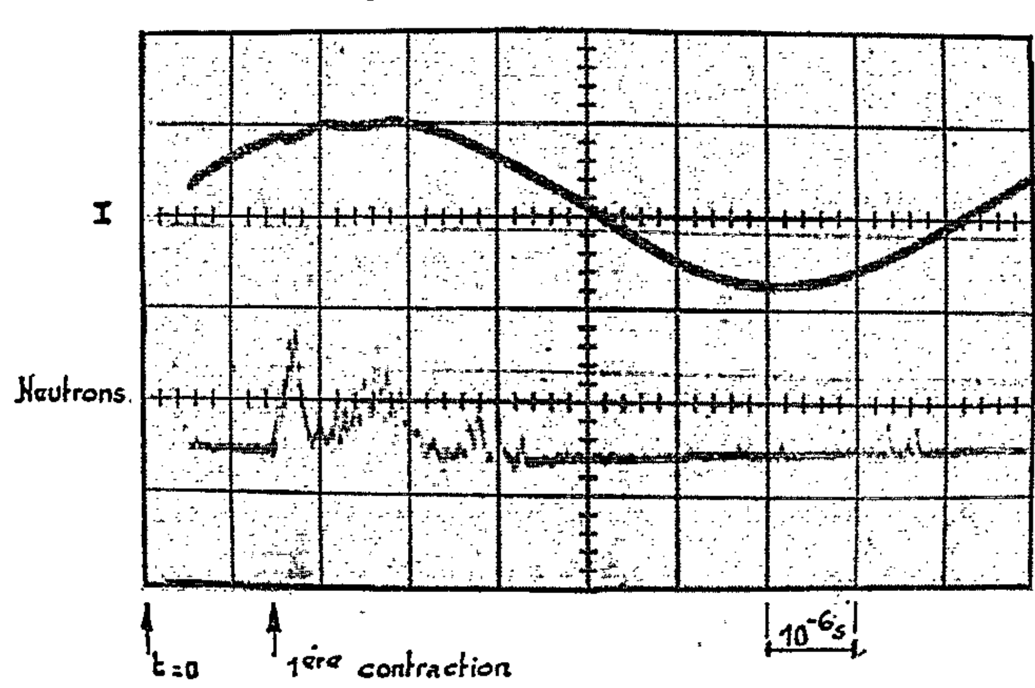


Fig. 3 *b*. — 82 kV; 8,5 μ

qui, dans nos expériences, sera satisfaite après équipartition de l'énergie entre les ions et les électrons si la pression initiale est inférieure à 16 μ, ce qui est bien compatible avec la variation du nombre de neutrons en fonction de la pression que nous avons obtenue.

Ainsi l'origine des neutrons que nous avons observés peut-elle être attribuée à un état turbulent du plasma, et il apparaît que des réactions thermonucléaires ne peuvent être réalisées au moyen de ce type de décharge que dans d'étroites limites de pression, permettant aux ions d'être thermalisés avant que l'équilibre avec les électrons conduise à l'apparition de la turbulence.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(¹) J. L. Bobin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2801.

(²) L. Spitzer, *Physique des gaz complètement ionisés*.

(³) P. Nelson, *Turbulence dans les plasmas* (Vᵉ Conférence sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz, Munich, 1961).

(*Commissariat à l'Énergie Atomique*, B. P. nº 162, *Paris*, 15ᵉ.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'échauffement des machines électriques tournantes en régime continu.* Note (*) de M. **Max Marty**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur étudie théoriquement et expérimentalement les variations de la sous-tangente des courbes d'échauffement des machines électriques tournantes et en déduit les différentes allures que peuvent présenter ces courbes selon les conditions de marche.

Lorsqu'on recherche expérimentalement la courbe d'échauffement d'un point d'une machine en fonction du temps, on constate que cette courbe bien que d'allure exponentielle, ne représente pas en fait une exponentielle simple. D'ailleurs, ce phénomène apparaît très nettement lorsqu'on trace $\log(\theta l - \theta)$ en fonction du temps. La figure 1 montre les courbes obtenues pour un point du stator d'un moteur fonctionnant à différentes puissances.

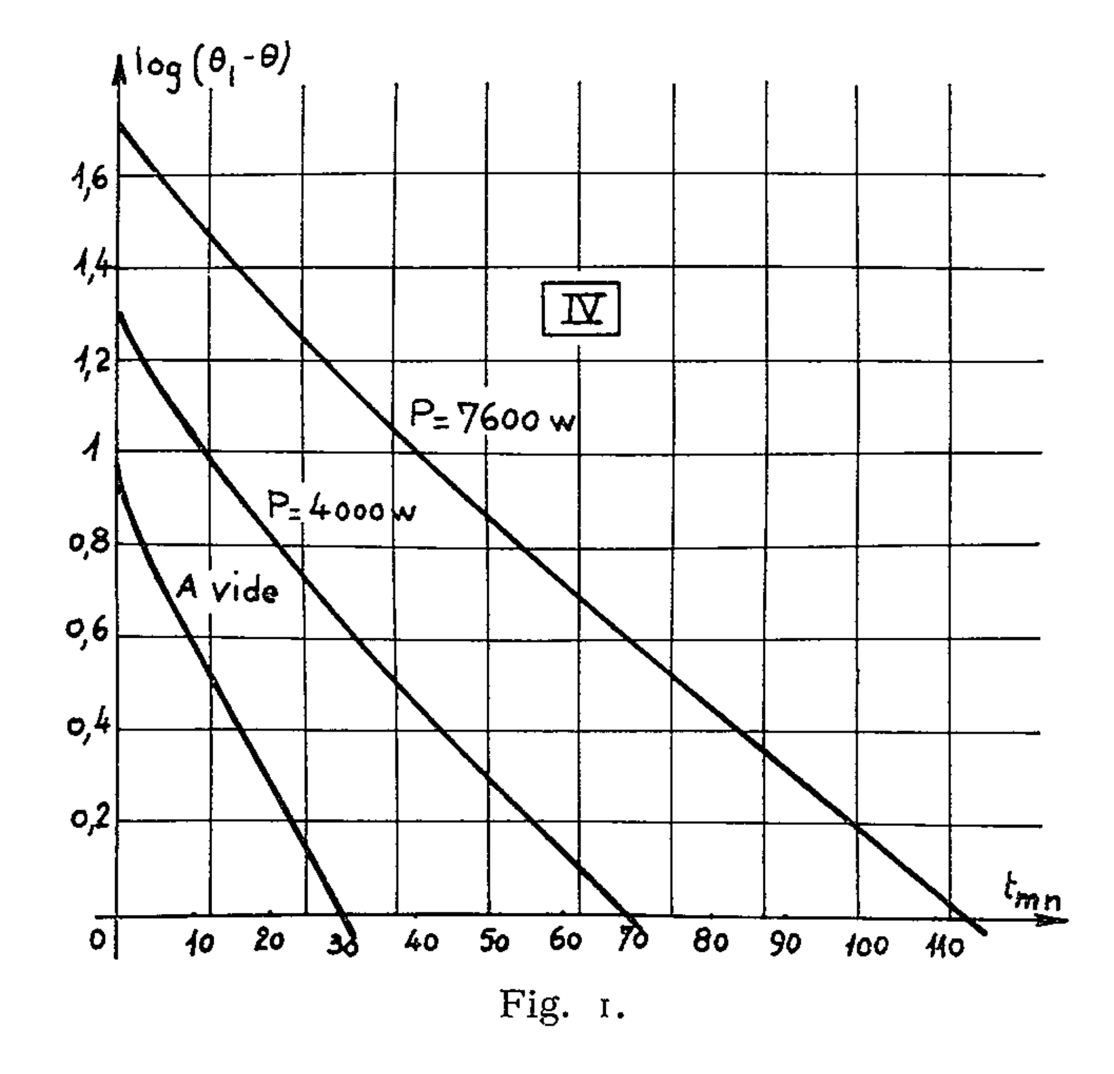


Fig. 1.

Les courbes expérimentales sont caractérisées par une sous-tangente variable. On montre que la valeur instantanée de cette sous-tangente est inversement proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe $\log(\theta l - \theta)$.

L'exponentielle simple se présenterait si l'on avait affaire à un « élément thermique indépendant ». En fait, pour calculer l'échauffement en régime variable, il faudrait écrire pour chaque élément isotherme de la machine, une équation de la forme

$$p_i = M_i C_i \frac{d\theta_i}{dt} + k_i S_i (\theta_i - \theta) + \sum_j \alpha_{ij} (\theta_i - \theta_j)$$

tandis qu'il faudrait découper le stator en tranches isothermes. Toutefois la solution qui se présente sous la forme d'une somme d'exponentielles est difficilement accessible.

En ne considérant que la somme de deux exponentielles, ce qui revient à admettre que la machine est formée de deux blocs isothermes, on parvient à expliquer la plupart des résultats expérimentaux :

— Variation de la sous-tangente au cours du régime transitoire thermique;

— Courbes d'échauffement pour un même point, différentes selon la puissance.

En désignant par r et s les indices relatifs au rotor et au stator, les équations s'écrivent :

$$p_r = M_r C_r \frac{d\theta_r}{dt} + k_r S_r \left(\theta_r - \frac{\theta_a}{2}\right),$$

$$p_s = M_s C_s \frac{d\theta_s}{dt} + k_s S_s \left(\theta_s - \frac{\theta_a}{2}\right) + k_{se} S_{se} \theta_s,$$

$$k_r S_r \left(\theta_r - \frac{\theta_a}{2}\right) + k_s S_s \left(\theta_s - \frac{\theta_a}{2}\right) = S.v.\rho \cdot C_p.\theta_a;$$

elles ont pour solutions :

$$\theta_r = A\left[1 - a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right],$$

$$\theta_s = B\left[1 - b_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - b_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right].$$

La sous-tangente d'une de ces courbes est

$$\tau_r = \frac{a_1 + a_2 X}{\dfrac{a_1}{\tau_1} + \dfrac{a_2}{\tau_2} X}, \qquad \text{avec} \quad X = e^{t\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right)};$$

$d\tau_r/dX$ est du signe $a_1 \times a_2$ et à l'instant initial $(\tau_r)_0 = M_r C_r A/p_r$.

Les conditions initiales permettent de déterminer les constantes a_1, a_2, b_1 et b_2

$$a_2 = \frac{1 - \dfrac{\tau_1}{(\tau_r)_0}}{1 - \dfrac{\tau_1}{\tau_2}}, \qquad a_1 = \frac{\dfrac{\tau_1}{(\tau_r)_0} - \dfrac{\tau_1}{\tau_2}}{1 - \dfrac{\tau_1}{\tau_2}};$$

plusieurs cas peuvent se présenter selon la valeur de $(\tau_r)_0$ par rapport à τ_1 et τ_2 :

$(\tau_r)_0$			
$> \tau_2$	$a_2 > 1$,	$a_1 < 0$	cas β;
$= \tau_2$	$a_2 = 1$,	$a_1 = 0$	exponentielle;
$< \tau_2$ et $> \tau_1$	$0 < a_2 < 1$,	$0 < a_1 < 1$	cas α;
$= \tau_1$	$a_2 = 0$,	$a_1 = 1$	exponentielle;
$< \tau_1$	$a_2 < 0$,	$a_1 > 1$	cas γ.
< 0	Impossible physiquement		cas γ.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes $\theta_r(t)$ et $\log(A - \theta_r)$ en fonction du temps, selon les valeurs de $(\tau_r)_0$.

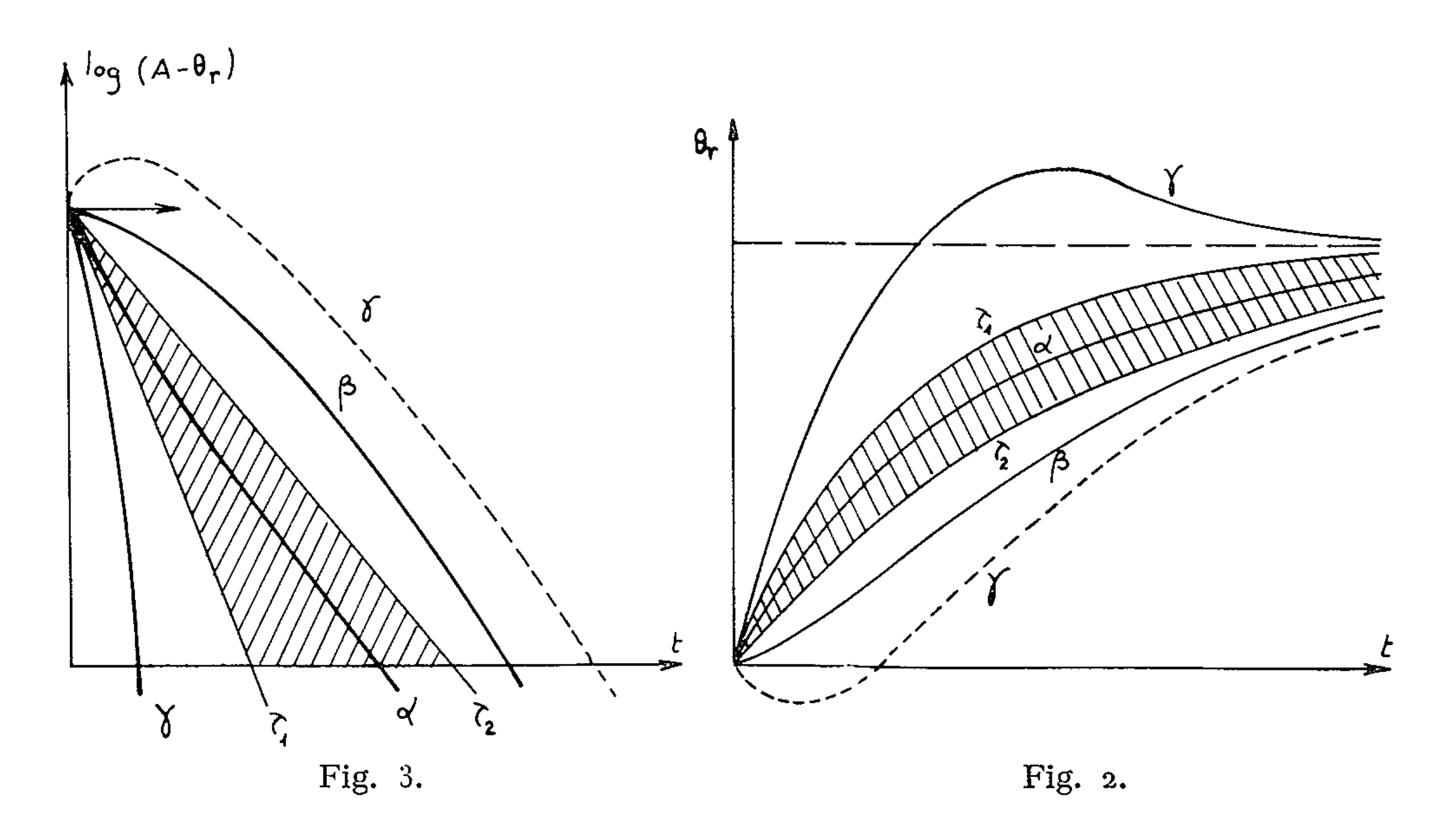


Fig. 3. Fig. 2.

La figure 4 représente les variations de la sous-tangente τ_r au cours du régime transitoire thermique dans les différents cas.

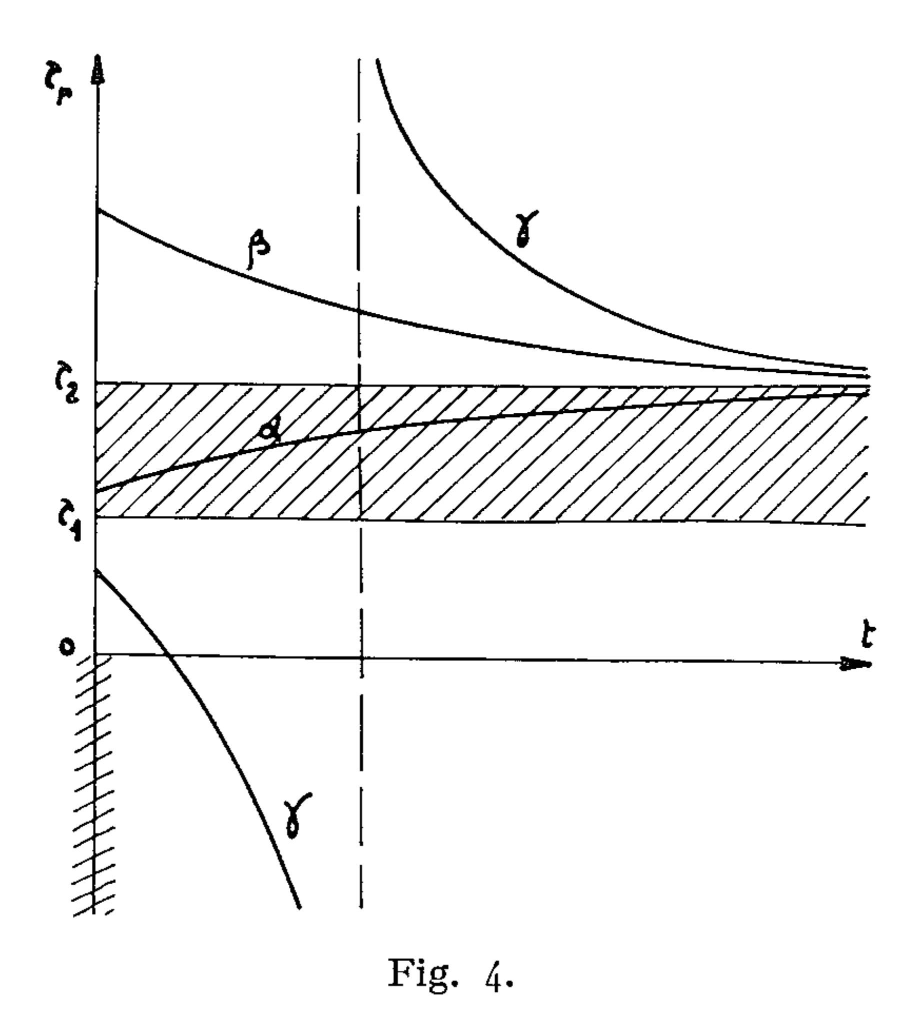


Fig. 4.

Examinons pour la machine en essais la position de $(\tau_r)_0$ et de $(\tau_s)_0$ par rapport à τ_1 et τ_2 afin de vérifier expérimentalement la forme des courbes d'échauffement déduites de la théorie précédente.

Le calcul de τ_1 et τ_2 donne :

$$\tau_1 = 21 \text{ mn}, \qquad \tau_2 = 34,8 \text{ mn};$$

par ailleurs, le calcul de $(\tau_r)_0$ pour le rotor et de $(\tau_s)_0$ pour un point du stator à différentes puissances donne :

Puissance (W).....	A vide.	4 000.	6 000.	7 600.
$(\tau_r)_0$ mn..................	Très grand	36,5	31,3	33,1
$(\tau_s)_0$ mn..................	21,3	27,7	31,9	34,5

La figure 5 montre les variations de $(\tau_r)_0$ et de $(\tau_s)_0$ en fonction de la puissance.

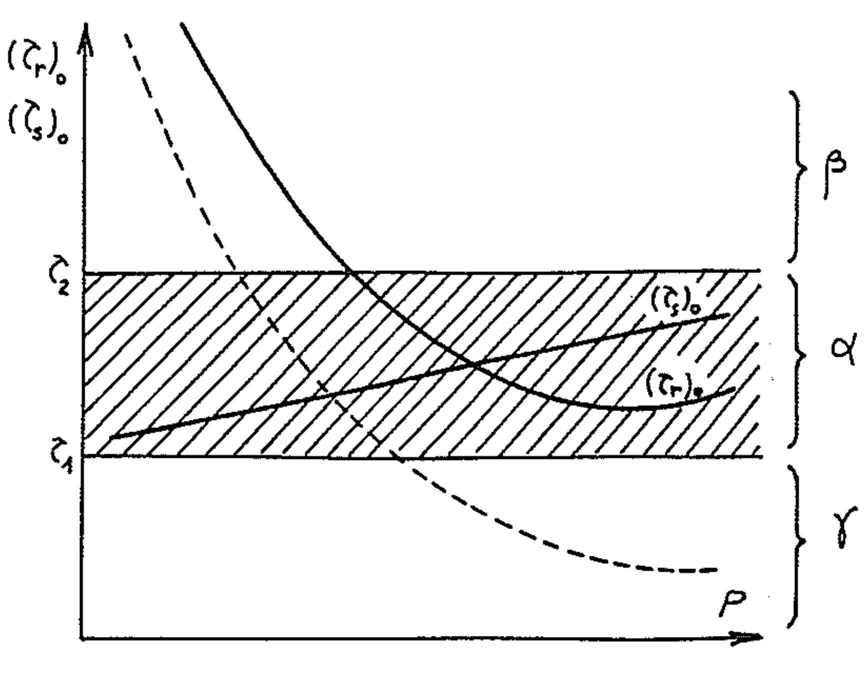


Fig. 5.

Pour de faibles puissances, le rotor s'échauffe selon la loi β tandis qu'il s'échauffe selon la loi α pour de fortes puissances. Le point considéré du stator répond à la loi α pour toutes les puissances. L'augmentation de $(\tau_s)_0$ avec la puissance se traduit par le faisceau divergent de courbes de la figure 1.

Pour le refroidissement, une étude semblable montre que selon la valeur de $(\tau'_r)_0$ et de $(\tau'_s)_0$ par rapport à τ'_1 et τ'_2, la courbe $\theta(t)$ peut affecter trois formes différentes.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel. Toulouse, Haute-Garonne.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE — *Échange électronique rapide dans les systèmes homogènes : benzo-3.4-pyrène, benzo-1.2-pyrène, et coronène.* Note (*) de M. CLAUDE NICOLAU [1] et Mlle CORINNE CAILLY [2], présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs étudient l'élargissement des raies de résonance paramagnétique électronique des ions monopositifs des benzopyrènes 3.4 et 1.2, ainsi que du coronène, en fonction de la concentration des molécules parentes. Sur cette base, ils calculent les constantes de vitesse des transferts électroniques homogènes correspondants.

La méthode de résonance paramagnétique électronique est particulièrement apte à fournir des informations sur la cinétique du transfert électronique entre molécules ionisées et neutres de même espèce. La mesure de l'élargissement progressif des raies, en fonction de la concentration des molécules parentes [(3), (4), (5)], permet de suivre le déroulement de ce processus. L'équilibre qui s'établit pendant la réaction est de la forme :

$$X^{+} + X \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} X + X^{+}.$$

La constante bimoléculaire k_2 de l'échange a été déterminée dans le cas des benzopyrènes 3.4, et 1.2, et du coronène, pour une solution dans l'acide sulfurique à 98 %, pour toute une série de concentrations. On a préparé, en outre, sous vide, une solution de coronène dans le tétrahydrofurane, en présence de sodium métallique.

Les mesures de résonance de spin électronique s'effectuaient au moyen d'un spectromètre Varian 4502-06, muni d'une cellule à eau V-4548. Les spectres des ions négatif et positif du coronène se sont trouvés être identiques.

Les figures 1 et 2, illustrent l'évolution des spectres des ions monopositifs en fonction de la concentration en hydrocarbure.

On a évalué, par la méthode de Ward et Weissman (6), la constante de vitesse k_2 de l'échange électronique. En représentant

$$\sqrt{\frac{I_0}{I_N}} = 1 + \frac{\delta\Delta H_N}{\Delta H_0},$$

en fonction de $N/\Delta H_0$, on obtient les diagrammes de la figure 3, où I_0 et I_N représentent respectivement les intensités des raies aux concentrations C_0 et C_N de l'hydrocarbure; ΔH_0 la largeur aux points d'inflexion

TABLEAU I.

Hydrocarbures.	k_2 (l.mole^{-1}.s^{-1}).
Benzo-3.4-pyrène	1,62.10^{7}
Benzo-1.2-pyrène	1,42 –
Coronène	1,00 –

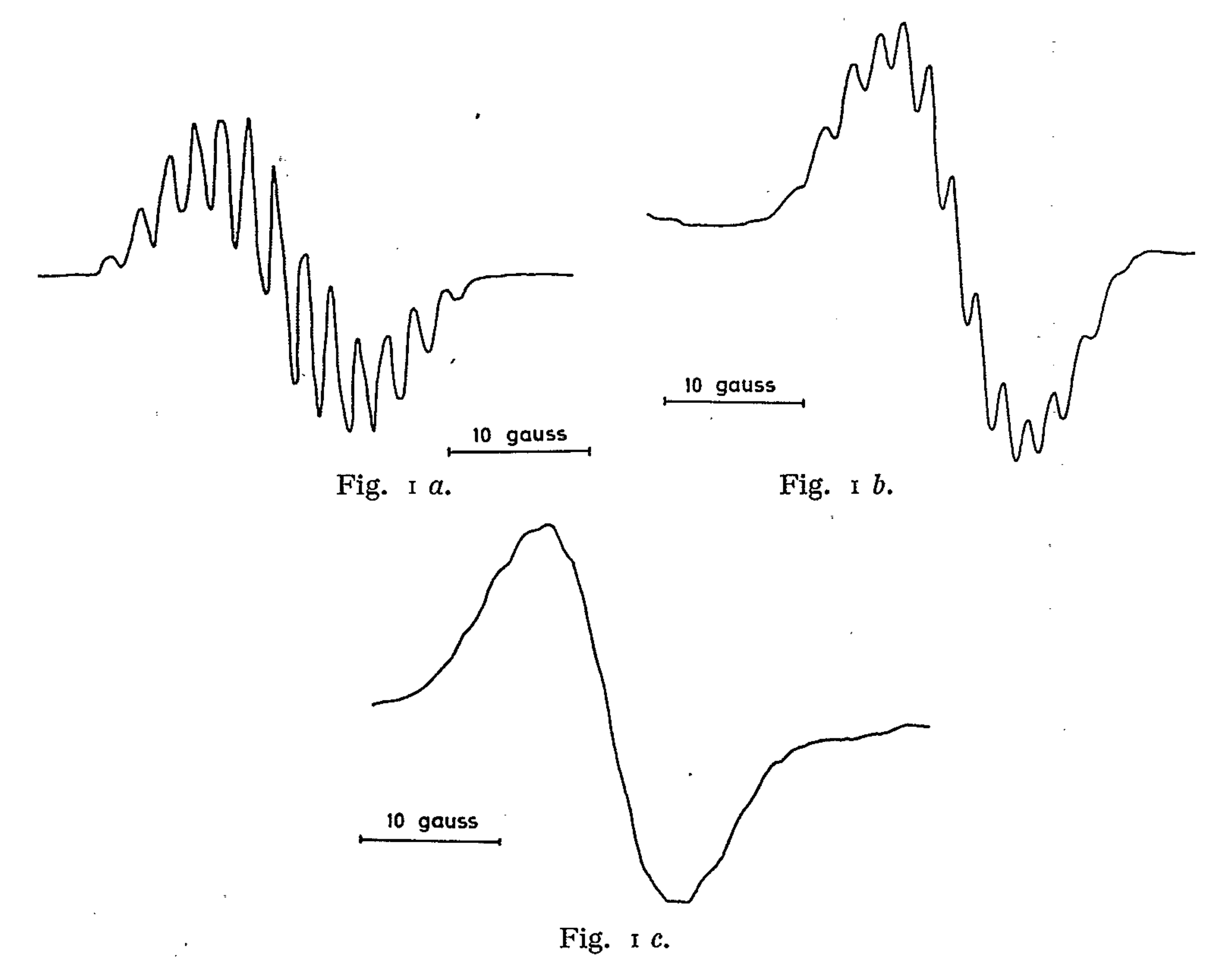


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *c*.

Fig. 1. — Spectres de RPE
d'une solution de benzo-3.4-pyrène 1,68.10^{-2} M dans H_2SO_4.

a. Sans addition de benzo-3.4-pyrène;
b. Avec addition de benzo-3.4-pyrène à 0,318 M;
c. Avec addition de benzo-3.4-pyrène à 0,630 M.

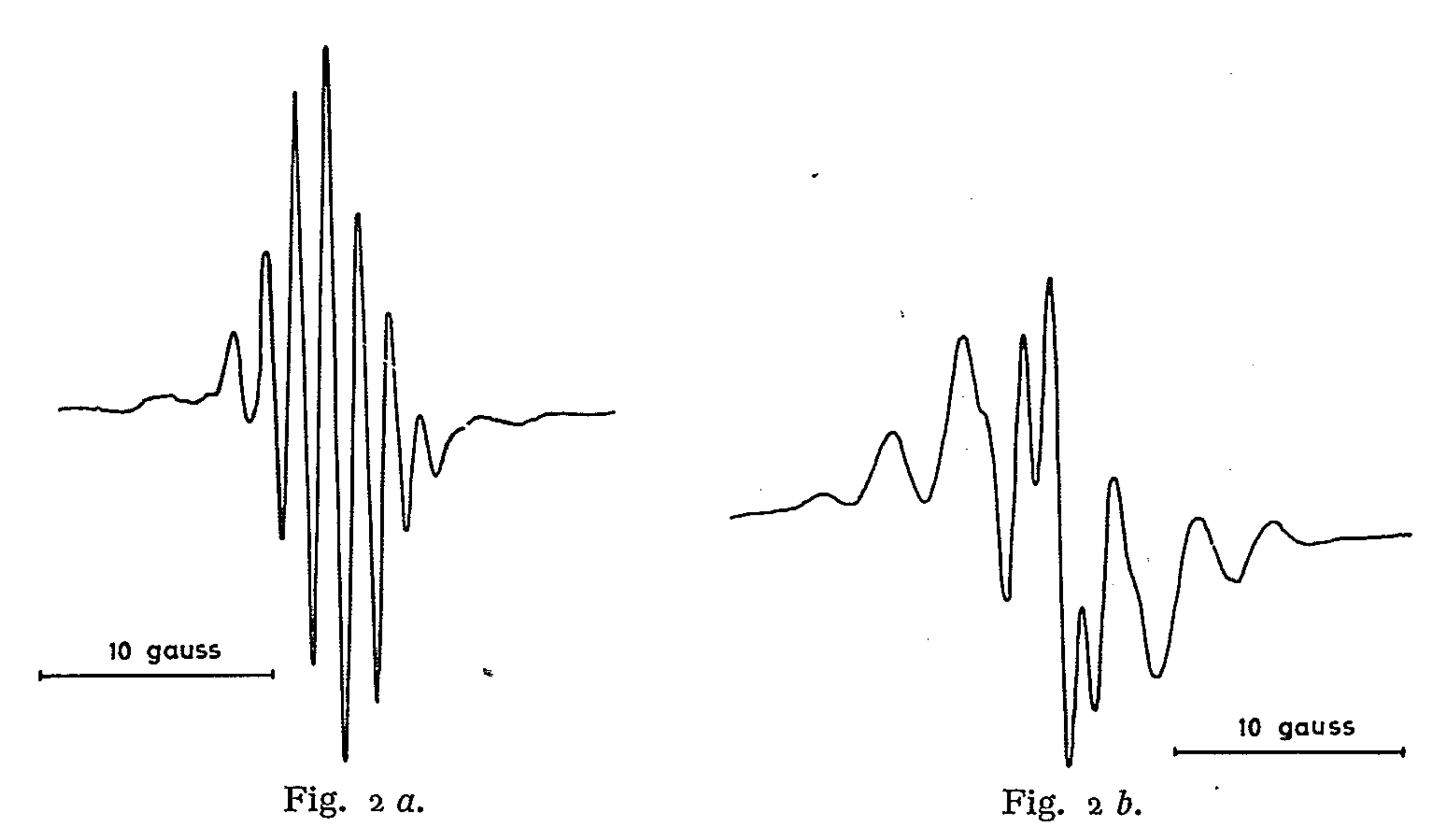


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Spectres de RPE d'une solution de coronène 1,42.10^{-2} M dans H_2SO_4.

a. Sans addition de coronène;
b. Avec addition de coronène à 0,113 M.

de la dérivée de la raie, à la concentration C_0 initiale de l'hydrocarbure, et $\delta\Delta H_N$ la contribution à l'élargissement de la raie, due à des concentrations croissantes de l'hydrocarbure.

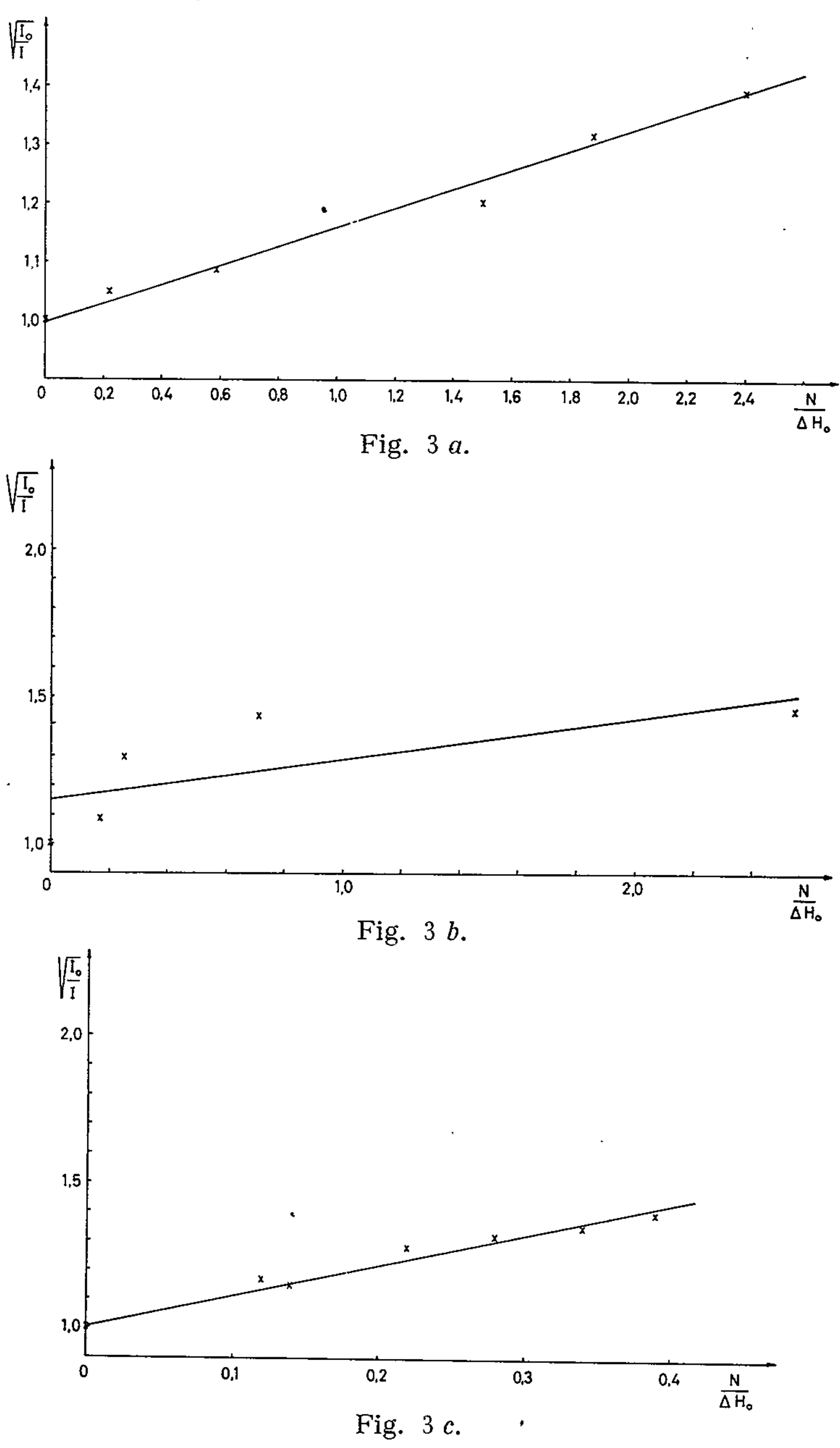


Fig. 3 *c*.

Fig. 3. — $\sqrt{I_0/I_N}$ en fonction de $N/\Delta H_0$.

a. Pour le benzo-3.4-pyrène;
b. Pour le benzo-1.2-pyrène;
c. Pour le coronène.

La pente de ces droites, obtenue par la méthode des moindres carrés, pour de faibles concentrations, fournit les constantes de vitesse données dans le tableau I.

Récemment, Layloff et coll. [7] ont mesuré les constantes correspondantes de quelques hydrocarbures aromatiques substitués et non substitués, en solution dans la NN-diméthylformamide, avec une valeur $k_2 = (4{,}8 \pm 1).10^8$ pour le système anthracène-anthracène$^-$. La différence d'ordre de grandeur entre cette dernière constante et celles que nous avons observées, peut être attribuée à des ponts d'hydrogène dus au solvant, qui pourraient constituer des barrières de potentiel s'opposant à l'échange électronique.

Il est peut-être intéressant de signaler qu'il existe un certain parallélisme entre les coefficients d'énergie de la plus haute orbitale occupée des hydrocarbures repris au tableau I, respectivement égaux à 0,371, 0,497, et 0,639 [8], et les constantes de vitesse mesurées.

Pour terminer, remarquons que des phénomènes analogues, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, ont été observés par une série d'auteurs [[5], [6], [7]], mais sur des ions négatifs d'hydrocarbures aromatiques du même type que ceux que nous avons considérés ici.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Adresse permanente : Centre de Recherches du Ministère de la santé, Bucarest.

(2) Adresse permanente : Institut de Biologie physicochimique, Paris.

(3) D. Pines et C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1014.

(4) H. Mc Connell et H. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 307.

(5) J. W. Eastman, G. M. Androes et M. Calvin, *Nature*, 193, 1962, p. 1067.

(6) R. L. Ward et S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2086.

(7) T. Layloff, T. Miller, R. N. Adams, H. Fäh, A. Horsfield et W. Proctor, *Nature*, 205, 1965, p. 387.

(8) J. Mc Glynn, *Rad. Res.*, Suppl. 2, 1960, p. 300.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Laser continu à* N_2O *par action directe d'une excitation haute fréquence.* Note (*) de MM. **Pierre Barchewitz**, **Lucien Dorbec**, **Alain Truffert** et **Philippe Vautier**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'excitation directe par haute fréquence d'une cavité laser renfermant un mélange N_2O-N_2 a permis de mettre en évidence une émission laser de raies de la branche P (la raie P_{19} à 922,37 cm^{-1} est la plus intense) de la transition vibrationnelle 00^01-10^00. Aucune émission n'a été observée avec N_2O pur, une très faible émission semble exister avec le mélange N_2O et argon.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit un nouveau type d'excitation des gaz placés dans une cavité laser. Cette méthode consiste à exciter en haute fréquence (20 MHz environ) directement les gaz purs ou en mélange. On avait ainsi observé une émission laser de CO_2 pur, ou CO_2 mélangé à de l'azote, de l'argon ou de l'air atmosphérique.

Des expériences semblables ont été répétées avec N_2O; seules les expériences faites avec un mélange de N_2O et azote ont montré l'existence d'une émission laser de certaines raies de la branche P, correspondant à la transition vibrationnelle 00^01-10^00.

La puissance émise est plus faible que celle obtenue avec CO_2. Une émission très faible et très instable semble avoir été observée avec le mélange N_2O-argon, des expériences seront reprises avec une cavité laser plus longue.

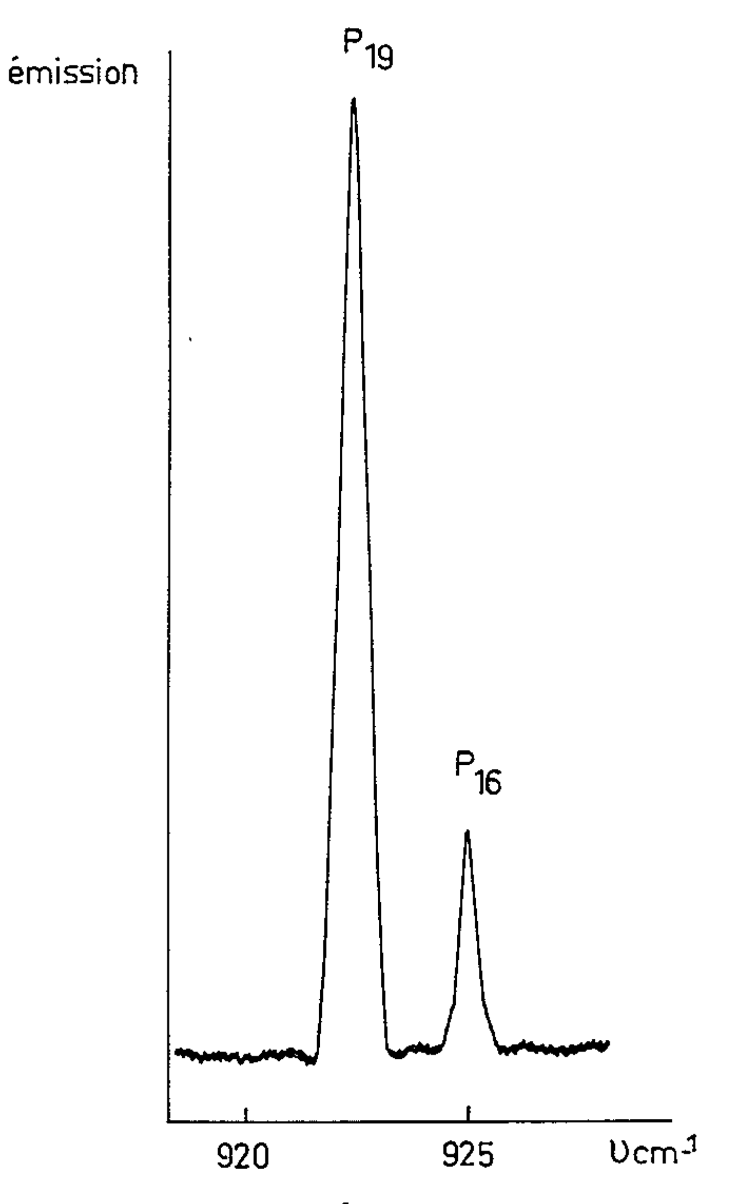


Fig. 1. — Émission de N_2O.

Les raies de la branche P donnant lieu à l'émission laser de la transition 00^01-10^00, sont sensiblement les mêmes que celles observées par C. K. N. Patel et notées c. d. ([2]), cette émission ayant été obtenue par collisions résonnantes de N_2O et N_2 excité vibrationnellement; Patel signale d'ailleurs pour la première fois, qu'une décharge continue dans la zone d'interaction de N_2O et N_2 donne une émission laser pour un plus grand nombre de raies de la branche P.

Il semble donc que les échanges d'énergie par collisions résonnantes jouent un rôle fondamental dans l'émission laser que nous avons observée.

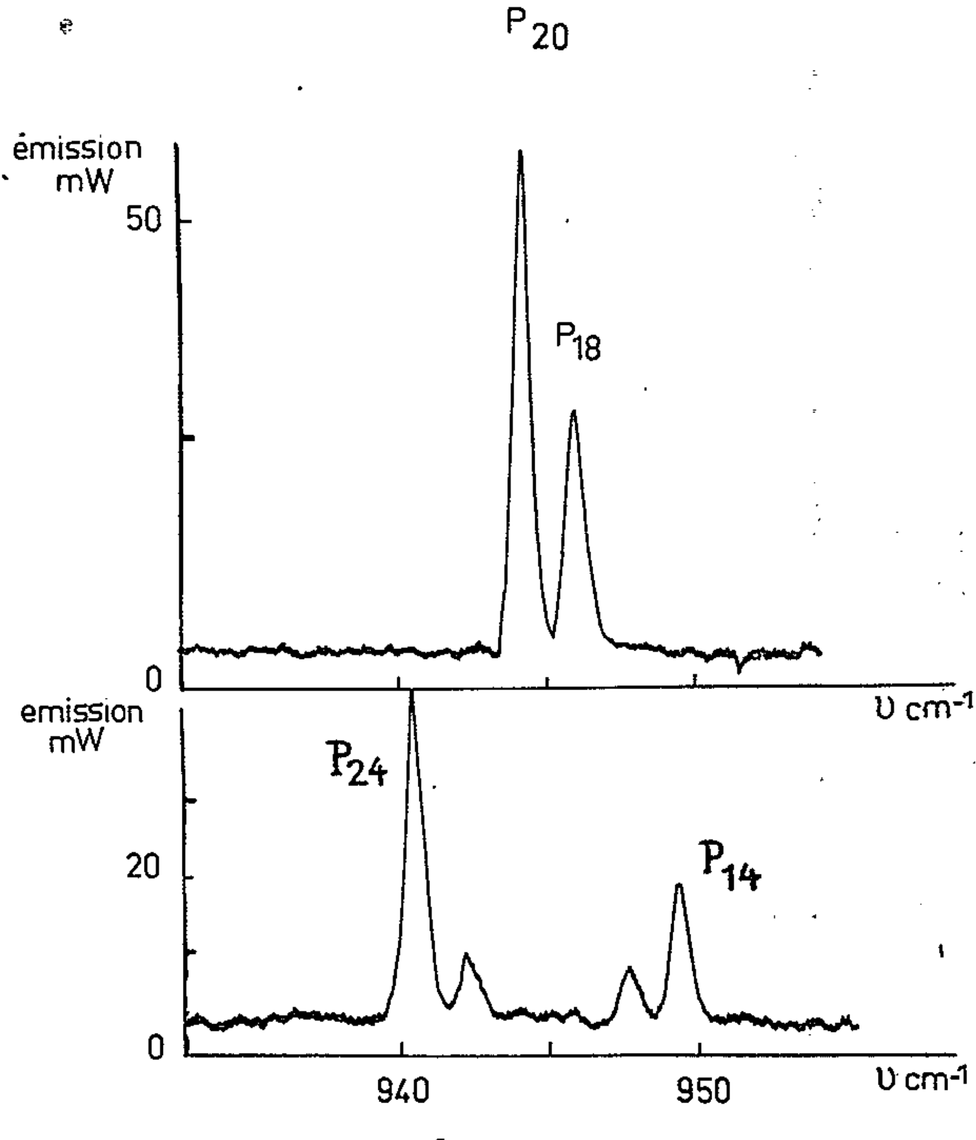


Fig. 2. — Émission de CO_2.

Nous avons reproduit sur la figure 1, la raie P_{19} de N_2O à $922{,}37\ cm^{-1}$, qui apparaît la plus intense.

La longueur (1,20 m) de la cavité laser correspond à un espacement de 125 MHz entre les modes longitudinaux d'accord; la masse moléculaire de CO_2 et N_2O étant de 44, la largeur Doppler à 300°K est de l'ordre de $2{,}5 . 10^{-3}\ cm^{-1}$ (75 MHz). Il n'y a aucune raison pour qu'il y ait concordance entre le maximum d'émission d'une raie particulière et une fréquence d'accord de la cavité, toutefois, le nombre de raies de la branche P qui sont susceptibles de donner lieu à une émission laser est suffisamment grand pour qu'une concordance approximative existe pour plusieurs raies pouvant donner lieu simultanément à une émission laser.

Sur la figure 2, nous avons représenté le spectre d'émission obtenu avec CO_2, pour deux réglages différents de la cavité. Le spectrographe Perkin-Elmer à réseau utilisé (40 traits par millimètre) fonctionne dans

le deuxième ordre, son pouvoir de résolution est estimé à 1500, le détecteur utilisé est une cellule Ge-Au refroidie à l'azote liquide, sa sensibilité est encore largement suffisante pour l'étude de cette région spectrale. L'échelle des ordonnées de la figure 2 indique les puissances mesurées à la sortie de la cavité laser, les raies enregistrées reproduisent la fonction d'appareils du spectrographe, la hauteur de ces raies est proportionnelle à cette puissance. Pour obtenir chaque raie avec le maximum d'intensité, on agit sur l'accord de la cavité en la déformant convenablement; cette méthode a permis de mesurer la puissance émise pour chaque raie et de mettre en évidence les raies P_{26} et P_{30} (dans le mélange CO_2 et argon), que nous n'avions pas signalées dans la Note précédente.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3581.

(2) C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 1965, p. 12.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise* et *Laboratoires de Physique de la Société Anonyme de Télécommunications*, 41, *rue Cantagrel, Paris*, 13e.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de vibration-rotation de l'oxyde nitrique* NO. *Étude de la bande* $\nu_{0\rightarrow 4}$ *à* 7336 cm^{-1}. Note (*) de MM. **Claude Meyer** et **Claude Haeusler**, présentée par M. Alfred Kastler.

Analyse des deux sous-bandes $^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2}$ de la transition $v = 0$ à $v = 4$, de l'oxyde nitrique NO. La mesure des nombres d'onde des raies de vibration-rotation a permis de déterminer les constantes rotationnelles B_0 et B_4, ainsi que les centres de chacune des deux sous-bandes.

La structure rotationnelle de la bande d'absorption infrarouge $\nu_{0\rightarrow 4}$, correspondant à la transition vibrationnelle $v = 0$ à $v = 4$ n'a jamais été étudiée. N. L. Nichols [1] en 1955, a observé le contour de cette bande, et a situé son centre vers 7 337 cm^{-1}.

Dans ce qui va suivre, nous nous proposons de fournir nos résultats de mesures sur la bande $\nu_{0\rightarrow 4}$, ainsi que les constantes rotationnelles relatives aux états $v = 0$ et $v = 4$.

L'ensemble des constantes de vibration et de rotation qu'on peut espérer déterminer à partir de ces résultats de mesures, ainsi que de ceux obtenus précédemment sur la bande première harmonique (résultats que nous n'avons pas encore publiés) et sur la bande deuxième harmonique [2] fera l'objet d'un article en préparation.

Pour l'analyse de la bande $\nu_{0\rightarrow 4}$, nous avons utilisé un spectromètre du type Czerny [3], dont la résolvance maximale atteint 68 000. Nous avons utilisé la cuve à réflexions multiples du type White, réglée pour obtenir un parcours de 80 m. La perte d'énergie considérable due aux réflexions sur les miroirs de la cuve, nous a conduits à ouvrir les fentes du spectromètre. Au cours de la manipulation, nous avons pu estimer la largeur de fente à 0,13 cm^{-1} ce qui correspond à une résolvance de 56 000. La pression d'oxyde nitrique dans la cuve était de 1 atm.

La structure des bandes de vibration-rotation de l'oxyde nitrique a fait l'objet d'articles récents [(4), (5)]. Rappelons que l'état électronique de base est un état π. L'existence d'un moment de spin $S = 1/2$, entraîne un dédoublement; chaque composante étant notée respectivement $^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2}$. Les règles de sélection sont celles d'une toupie symétrique ($\Delta J = 0 \pm 1$). Une bande de vibration-rotation de l'oxyde nitrique est constituée par deux sous-bandes, l'une créée par des transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels du sous-état $^2\pi_{1/2}$, et l'autre par des transitions entre niveaux du sous-état $^2\pi_{3/2}$. La règle de transition $\Delta\Sigma = 0$ qui interdit des transitions entre le sous-état $^2\pi_{1/2}$ et le sous-état $^2\pi_{3/2}$, est partiellement levée à cause de la résonance entre les deux sous-états. T. C. James [6] a observé à 124 cm^{-1}, du centre de la bande fondamentale, une faible bande due à une telle transition.

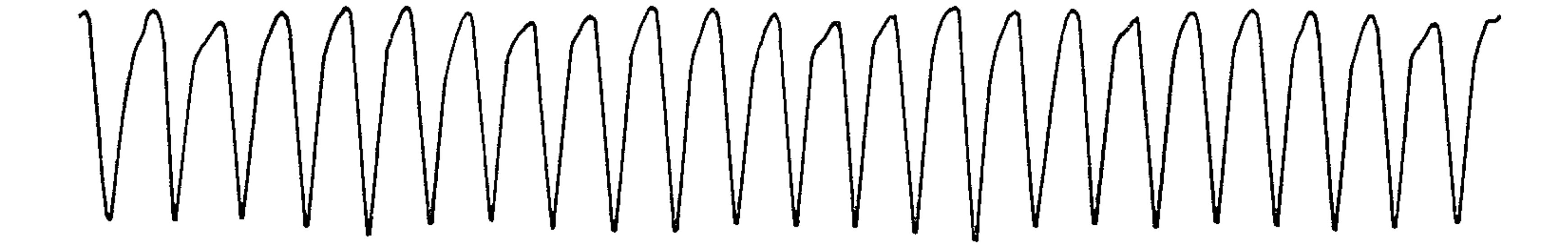
Les nombres d'onde des raies de vibration-rotation sont définis par la relation :

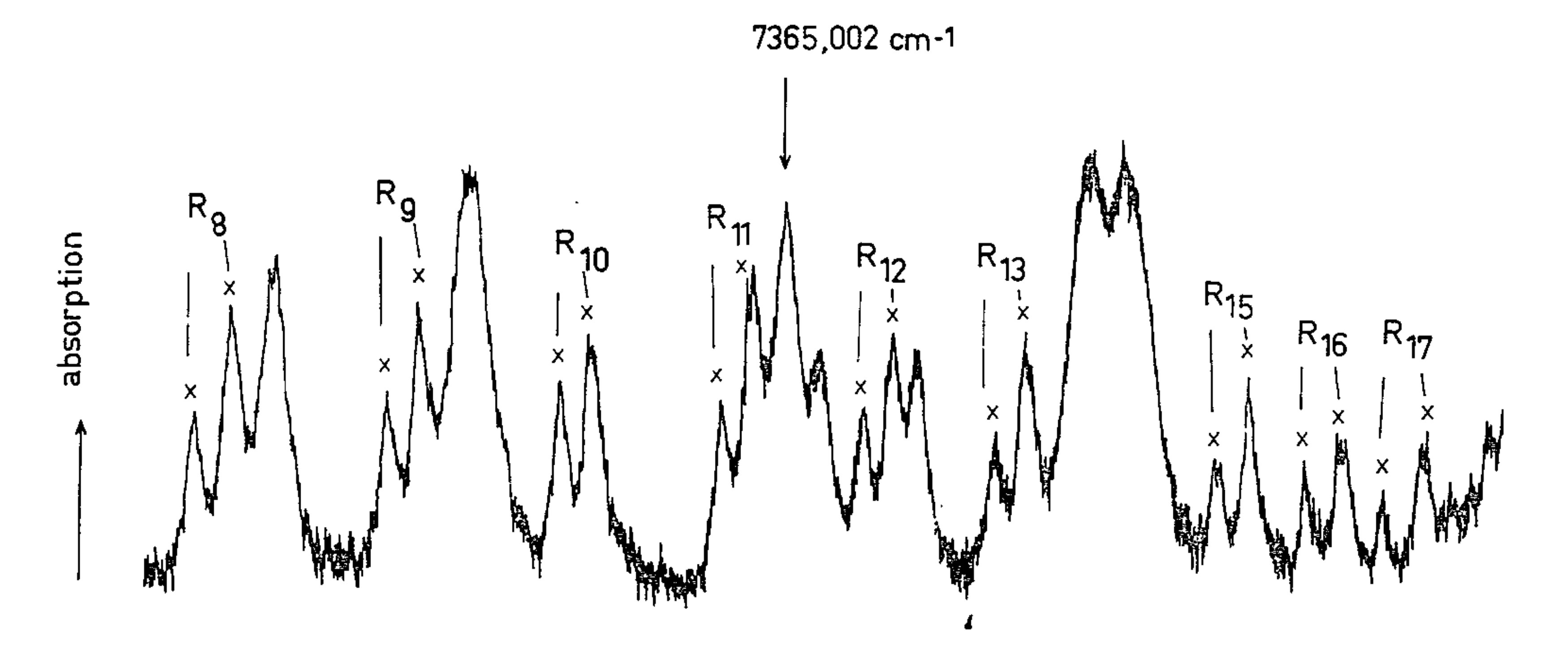
$$(1)\qquad \nu = \nu^{*}_{0\to 4,\, i} + (B_{v'i} - B_{v''i})\, m + (B_{v'i} - B_{v''i} - D_{v'i} + D_{v''i})\, m^2 - 2\,(D_{v'i} + D_{v''i})\, m^3 - (D_{v'i} - D_{v''i})\, m^4.$$

v'', nombre quantique du niveau de départ;
v', nombre quantique du niveau d'arrivée;
i, prendra la valeur 1 pour le sous-état $^2\pi_{1/2}$ et 2 pour le sous-état $^2\pi_{3/2}$;
$\nu_{0\to 4,\, i}^{*}$, B_{vi}, D_{vi} sont des constantes effectives qui sont liées aux constantes rotationnelles vraies de la molécule et à la constante de couplage A_v, des deux sous-états :

$$(2)\qquad \left\{ \begin{aligned} B_v &= \frac{B_{v1} + B_{v2}}{2}, \\ D_v &= \frac{D_{v1} + D_{v2}}{2}, \end{aligned} \right.$$

$$(3)\qquad \left\{ \begin{aligned} \nu_{0\to 4,\, 1} &= \nu^{*}_{0\to 2,\, 1} - (B_4 - B_0) - \frac{1}{4}(B_{4,1} - B_{0,1}) + \frac{1}{2}(A_4 - A_0), \\ \nu_{0\to 4,\, 2} &= \nu^{*}_{0\to 2,\, 1} + (B_4 - B_0) - \frac{1}{4}(B_{4,2} - B_{0,2}) - \frac{1}{2}(A_4 - A_0). \end{aligned} \right.$$





fin de la branche R de la bande $\nu_{0\to 4}$

La figure reproduit un enregistrement rapide de la fin de la branche R de la bande $\nu_{0\to 4}$.

Les résultats des mesures effectuées sur la bande $\nu_{0\to 4}$ figurent dans le tableau I, ainsi que l'écart quadratique moyen entre les trois séries de mesures faites sur cette bande. L'étalonnage des raies de l'oxyde nitrique

a été fait par rapport à certaines raies suffisamment fines de la vapeur d'eau. Les nombres d'onde de ces raies repères ont ensuite été déterminés avec soin, par rapport aux raies étalons fournies par une source au mercure isotopique 198. Dans ces conditions, la précision absolue sur nos mesures est de l'ordre de 0,03 cm^{-1}.

Tableau I.

Nombres d'onde en cm^{-1},
rapportés au vide, des raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{0\to 4}$.

$J+\frac{1}{2}$:	$^2\pi_{\frac{1}{2}}$. Branche P.	$^2\pi_{\frac{3}{2}}$. Branche P.
18	7 257,659 ± 0,006	–
17	7 263,253 ± 0,010	7 260,099 ± 0,009
16	7 268,741 ± 0,007	–
15	7 274,076 ± 0,008	–
14	–	–
13	–	–
12	7 289,260 ± 0,003	–
11	–	–
10	7 298,697 ± 0,007	–
9	–	7 301,321 ± 0,007
8	7 307,594 ± 0,015	–
7	–	–
6	–	7 314,456 ± 0,010
5	–	–
4	–	–
3	–	–
2	7 330,969 ± 0,001	–
	Branche R.	Branche R.
3	7 346,674 ± 0,014	–
4	7 349,375 ± 0,008	–
5	7 351,956 ± 0,009	–
6	–	7 353,965 ± 0,013
7	7 356,716 ± 0,013	7 356,295 ± 0,008
8	7 358,895 ± 0,002	7 358,523 ± 0,003
9	7 360,930 ± 0,005	7 360,572 ± 0,004
10	–	7 362,483 ± 0,010
11	7 364,614 ± 0,03	–
12	7 366,201 ± 0,008	7 365,861 ± 0,011
13	7 367,680 ± 0,008	7 367,335 ± 0,015
14	–	–
15	7 370,231 ± 0,009	7 369,853 ± 0,001
16	7 371,284 ± 0,016	7 370,876 ± 0,009
17	7 372,217 ± 0,008	7 371,771 ± 0,006

Le tableau II fournit les constantes figurant dans l'équation (1), calculées par un ordinateur I. B. M. 1620. Dans le tableau III, nous donnons les constantes vraies qu'on peut obtenir à partir des précédentes.

TABLEAU II.

Constantes rotationnelles effectives.

$B_{0,1}$	1,67238 cm^{-1}
$B_{0,2}$	1,71976 »
$B_{4,1}$	1,60349 »
$B_{4,2}$	1,64719 »
$D_{0,1} = D_{4,1}$	2.10^{-6} cm^{-1}
$D_{0,2} = D_{4,2}$	$9,1.10^{-6}$ »
$\nu^*_{0\to 4,1}$	7 336,031 cm^{-1}
$\nu^*_{0\to 4,2}$	7 335,158 »

TABLEAU III.

Constantes rotationnelles vraies.

B_0	1,69607 cm^{-1}
B_4	1,62534 »

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) N. L. NICHOLS, R. N. NOBLE et C. D. HAUSE, *J. Chem. Phys.*, 23, n° 1, 1955, p. 57.

(2) C. MEYER, C. HAEUSLER, NGUYEN VAN THANH et P. BARCHEWITZ, *J. Physique*, 25, 1964, p. 337.

(3) C. HAEUSLER, Y. CORNET et P. BARCHEWITZ, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 808.

(4) G. C. DOUSMANIS, T. M. SANDERS et C. H. TOWNES, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1735.

(5) T. C. JAMES, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 631.

(6) T. C. JAMES, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 762.

(*Laboratoire d'Infrarouge. Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des propriétés pyroélectriques de quelques cristaux et de leur utilisation à la détection du rayonnement.* Note (*) de M. **Armand Hadni**, Mlle **Yolande Henninger**, MM. **Robert Thomas**, **Pierre Vergnat** et **Bruno Wyncke**, présentée par M. Jean Lecomte.

Sous certaines conditions, les propriétés pyroélectriques des monocristaux sont reproductibles et peuvent conduire à des récepteurs de rayonnement sensibles dans tout l'infrarouge tout en possédant des caractères originaux : possibilité d'admettre des flux d'étendue géométrique considérable, modulation à des fréquences de l'ordre du kilocycle par seconde, facilité de réalisation. La détectivité D* (500°K, 12,5 c/s, 1 s) peut atteindre 5.10^8.

On sait que certains cristaux, particulièrement dépourvus d'éléments de symétrie, peuvent présenter un moment dipolaire électrique associé à la maille cristalline élémentaire. Si la température varie, la géométrie de la maille se trouve altérée et ce moment est modifié : le cristal présente des propriétés pyroélectriques. Le quotient du moment de la maille par son volume constitue la polarisation spontanée P_S. La polarisation moyenne du cristal P n'atteint la valeur P_s que si tous les domaines sont parallèles. Parmi les cristaux que nous considérons ici, le sulfate de glycocolle (TGS) fut très étudié par Chynoweth ([1]). La possibilité d'utiliser des céramiques pour la réalisation de récepteurs de rayonnement avait été calculée par Hanel en 1961 ([2]), Cooper en 1962 ([3]), mais les premières données expérimentales précises concernent des monocristaux et sont toutes récentes [([4]), ([5])].

La figure 1 représente le schéma d'un récepteur pyroélectrique. On suppose que la variation ΔL de la luminance incidente est de la forme

$$\Delta L = \frac{\Delta L_M}{2}(1 - \cos\omega t). \qquad (1)$$

Il en résulte, qu'en état de régime, l'élévation de température du récepteur s'écrit

$$\xi = \xi_0 + \xi_M \sin(\omega t + \varphi), \qquad (2)$$

avec

$$\xi_M = \frac{\Omega \Delta L_M}{2\mathcal{G}\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}, \qquad (3)$$

où

$$\tau = \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{G}} \qquad (4)$$

représente la constante de temps thermique du récepteur, $\mathcal{C}$ et $\mathcal{G}$ la capacité calorifique et la conductivité thermique par unité de surface. Nous voyons donc que la variation de luminance du faisceau incident se traduit par une variation de température du cristal. Par suite, la polarisation, donc la densité de charges superficielles varie en fonction du temps. Si l'on shunte le cristal par une résistance ρ, un courant i va s'y établir, et la différence

de potentiel entre les deux faces $V = \rho i$ pourra être appliquée à la grille d'une triode amplificatrice.

La figure 2 donne le schéma, que nous avons adopté pour représenter un récepteur pyroélectrique : ρ' représente la résistance équivalente du

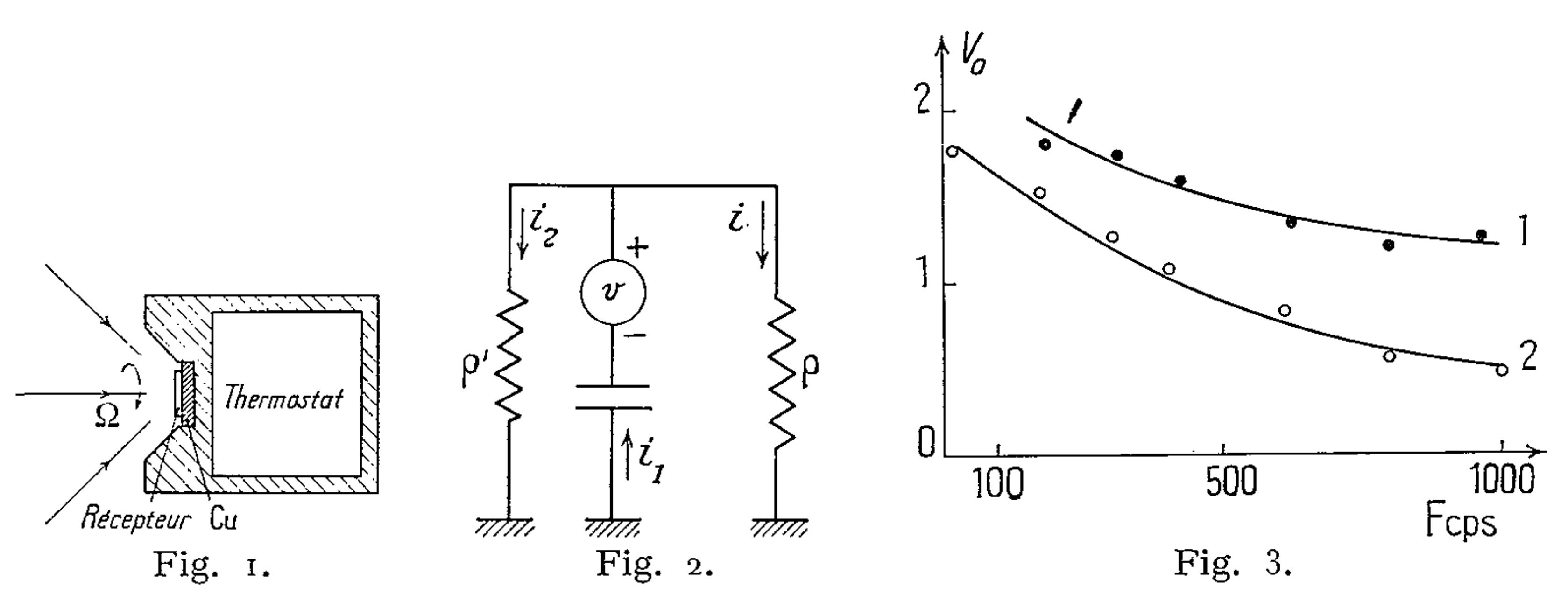


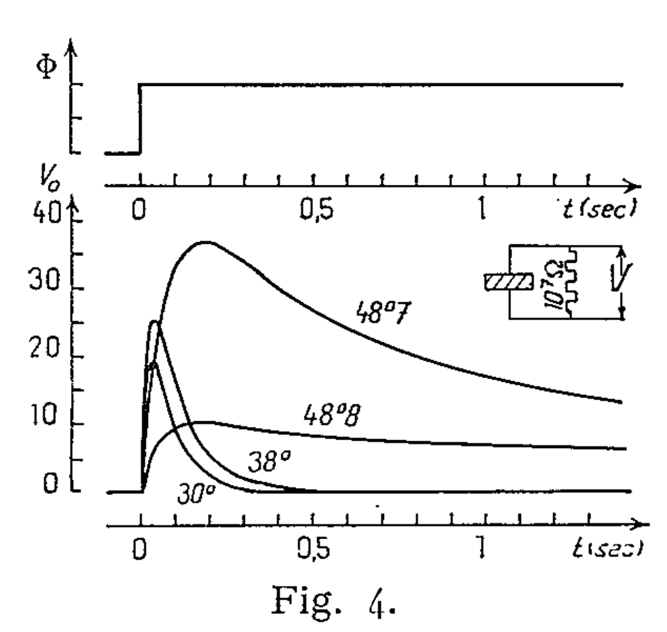
Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Schéma d'un récepteur pyroélectrique.
La fenêtre, bien qu'indispensable, n'a pas été figurée.

Fig. 2. — Schéma dynamique d'un condensateur pyroélectrique avec pertes : ρ' représente les pertes, uniquement par hystérésis diélectrique dans le cas du TGS; ρ représente une résistance extérieure variable. La valeur de ρ' dépend de la fréquence et de la température. La force électromotrice pyroélectrique $v = v_0 \cos \omega t$ est sensiblement en phase avec la luminance et v_0 dépend aussi de la fréquence et de la température

$$v_0 = \frac{(2f - 1)\, A \lambda \Omega \Delta L_M}{2 C g \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$$

Fig. 3. — Réponse observée en fonction de la fréquence dans le cas d'une résistance de charge faible ($\rho \simeq 10^6\,\Omega$) : le signal est à peine divisé par 3, lorsque la fréquence passe de 12,5 à 1000 c/s et le récepteur peut être utilisé à des fréquences encore bien supérieures.



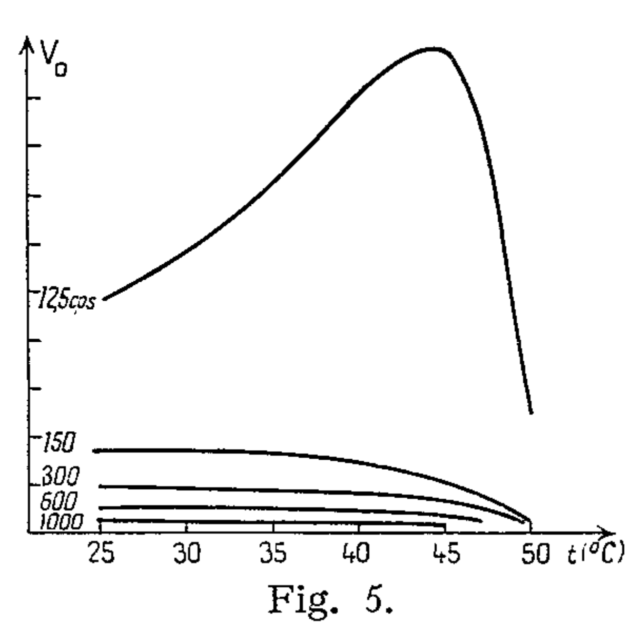


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Réponse du récepteur, à un signal lumineux constant, brusquement appliqué. On voit que la constante de temps électrique $\tau_0 = RC$, dépend fortement de la température et varie entre 130 ms à la température ambiante et 1 s au voisinage du point de Curie. Elle est essentiellement conditionnée par la constante diélectrique, ce qui explique sa variation avec la température, et par la résistance de la sonde, qui permet d'appliquer le signal à l'oscillographe cathodique. Si l'on rend cette résistance infinie, en utilisant un tube électromètre et en soignant l'isolement des connexions, la constante de temps dépasse alors 10 s. Même à température ordinaire : pratiquement le signal se maintient alors comme le flux lumineux qui lui est appliqué.

Fig. 5. — Lorsque la fréquence de modulation augmente, le maximum de réponse se déplace vers des températures de fonctionnement de plus en plus basses par rapport au point de Curie. (La résistance de charge est de l'ordre du mégohm.)

cristal et exprime principalement les pertes par hystérésis, v représente la force électromotrice produite par le flux modulé et ρ la résistance de charge. Les valeurs de v, ρ, ε_R varient avec la fréquence et la température. A l'aide de ce schéma, on trouve la force électromotrice v du récepteur pyroélectrique $v = v_0 \cos \omega t$, avec

$$v_0 = \frac{(2f-1)\,A\lambda\Omega\Delta L_M}{2C\mathcal{G}\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} \tag{5}$$

et, par suite, le potentiel $V = \rho i$ appliqué à la grille du premier tube : $V = V_0 \cos(\omega t + \varphi)$, avec

$$V_0 = \frac{(2f-1)\,A\lambda\Omega\Delta L_M R\omega}{2\mathcal{G}\sqrt{1+\omega^2\tau^2}\sqrt{1+\omega^2\tau'^2}}; \tag{6}$$

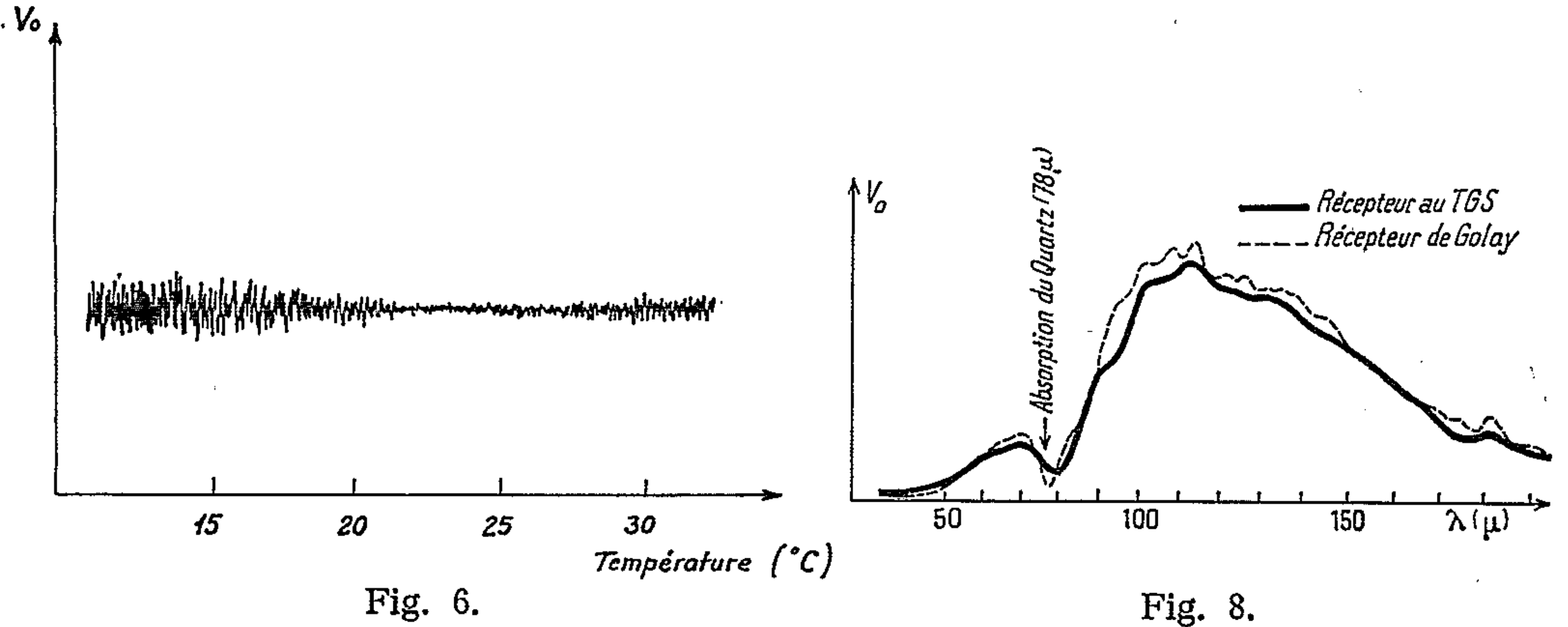


Fig. 6. Fig. 8.

Fig. 6. — Variation du bruit de fond d'un récepteur au séléniate de glycocolle en fonction de la température pour la fréquence 12,5 c/s et avec une constante de temps de 5 s.

Fig. 8. — Bien que le cristal de TGS absorbe mal l'infrarouge lointain, il est possible d'obtenir entre 50 et 200 μ, un enregistrement comparable à celui que donne un récepteur pneumatique. La cible au TGS mesure 4 × 10 mm et se trouve au foyer d'un miroir élliptique ouvert à $f/1$.

f représente la proportion de domaines orientés dans un sens donné, A l'aire d'une face

$$\lambda = \frac{dP_S}{dT}; \qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}.$$

On voit, sur la figure 3, relative à deux récepteurs différents, que V_0 diminue lentement lorsque ω augmente, et c'est là un caractère original du récepteur pyroélectrique qui dépend d'ailleurs du choix de ρ. La figure 4 représente la réponse V_0 du cristal à un échelon unité Φ. On peut en déduire une constante de temps thermique $\tau \simeq 0{,}03$ s pour le cristal considéré, et une constante de temps électrique $\tau' \simeq 1$ s au voisinage du point de Curie. τ' est divisé par environ 10 lorsqu'on opère à la température ordinaire. Si la résistance de charge tend vers l'infini, τ' peut devenir supérieur à 20 s. La figure 5 montre, qu'à fréquence élevée et conformément à la théorie, V_0 est plus grand à température ordinaire qu'au voisinage du point de Curie. Toutefois le bruit dépend de la température (*fig.* 6),

et surtout de la fréquence, de telle sorte que le rapport signal sur bruit diminue assez peu lorsque la fréquence de modulation de la lumière passe de 6 à 1000 c/s. Les résultats sont reproductibles et les domaines gardent les mêmes contours tout au cours de l'histoire du cristal. On peut les déterminer commodément en déplaçant un spot lumineux sur le cristal et en notant les changements de sens de V_0 (*fig.* 7). Le rapport signal sur bruit correspondant à un flux donné a pu être déterminé. On en déduit la puissance équivalente de bruit, de l'ordre de 4.10^{-9} W pour un récepteur

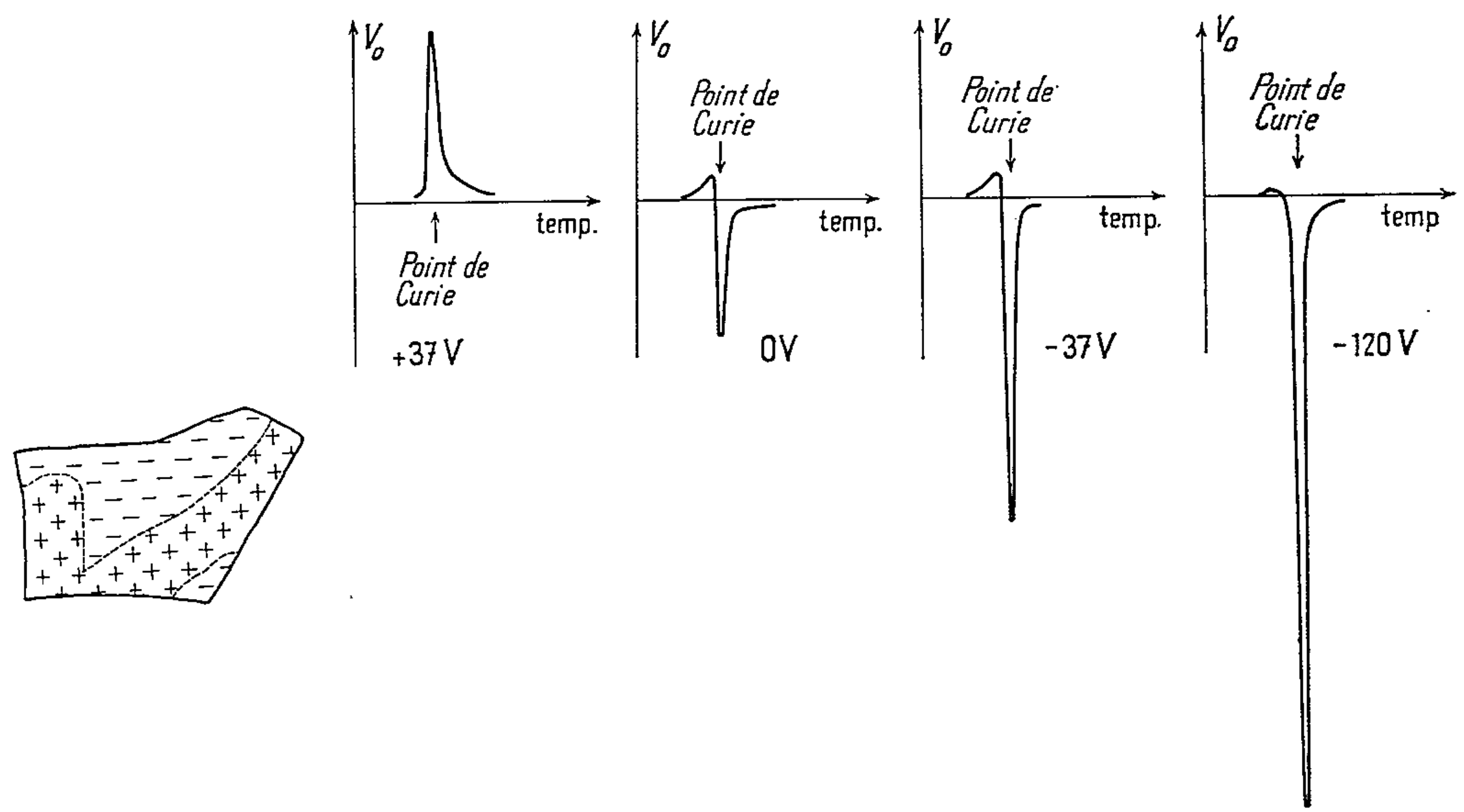


Fig. 7. Fig. 9.

Fig. 7. — La pyroélectricité permet d'étudier les contours des domaines.

Fig. 9. — Le champ, nécessaire pour polariser le phosphate de potassium et obtenir le maximum de signal pyroélectrique, est très supérieur à celui nécessaire pour le TGS.

au séléniate de glycocolle utilisé avec une constante de temps de 1 s. Il en résulte une détectivité D* (500°K, 1 s), de l'ordre de 5.10^8. On voit, sur la figure 8, qu'elle est suffisante pour enregistrer des spectres dans l'infrarouge lointain. Le phosphate diacide de potassium donne aussi des résultats intéressants. Le champ coercitif, nécessaire pour orienter parallèlement tous les domaines, est ici très grand : le signal augmente avec la différence de potentiel V appliquée entre les deux faces (*fig.* 9). Une étude beaucoup plus complète est publiée par ailleurs ([6]).

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1235.
([2]) R. A. Hanel, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 220.
([3]) J. Cooper, *Rev. Sc. Instr.*, 33, 1962, p. 92.
([4]) A. Hadni, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 694.
([5]) W. H. Steier et E. Yamashita, *Proc. I. E. E. E.*, 51, 1963, p. 1144.
([6]) A. Hadni, R. Thomas, P. Vergnat et B. Wyncke, Communication à la Société de Physique Japonaise, Tokyo, août 1964.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Préparation de structures à largeur de bande interdite variable par épitaxie du tellurure de mercure sur le tellurure de cadmium.* Note (*) de MM. **Gérard Cohen-Solal** et **Yves Marfaing**, présentée par M. Jean Wyart.

La possibilité d'utiliser les composés HgTe et CdTe pour préparer des structures semi-conductrices à largeur de bande interdite variable a été démontrée par des travaux récents. Le principe de la préparation (interdiffusion à l'état solide) a été décrit dans une Note précédente (1). Les propriétés des structures obtenues ont été présentées et analysées dans divers articles [(2), (3), (4)].

Les structures étudiées jusqu'à maintenant ont cependant le défaut de n'être pas monocristallines dans leur ensemble : en effet, les échantillons de départ, bien que monocristallins, possèdent une orientation relative quelconque. Le contrôle de cette orientation relative est possible en principe, mais constitue une opération délicate. Pour éviter cette difficulté, nous avons cherché à remplacer l'échantillon massif de HgTe par une couche du même composé, déposée sur le tellurure de cadmium par croissance épitaxique. Cette opération semble *a priori* favorisée par la structure identique (blende de zinc) et le faible écart des paramètres de réseau des composés (6,46 $\simeq$ 6,48 Å).

Ce sont les premiers résultats d'une méthode d'épitaxie développée à cet effet que nous présentons ici.

Conditions opératoires. — Les substrats de tellurure de cadmium sont des échantillons monocristallins d'orientation contrôlée; la face qui reçoit le dépôt est un plan [111]. En raison du phénomène de polarité cristallographique associé à la structure de la blende de zinc, il existe deux types non équivalents de plan [111] : un plan noté A par Warekois et coll. (5), ne contenant que des cations, ici les atomes de cadmium, et un plan noté B constitué par les anions, soit dans notre cas les atomes de tellure. En pratique, ces deux types de surface peuvent être distingués au moyen des figures d'attaque révélées par certaines solutions de décapage (5). De cette façon, on a pu choisir comme face du substrat destiné à recevoir le dépôt, soit une surface « tellure », soit une surface « cadmium ».

La croissance de tellurure de mercure sur les substrats a été réalisée par une méthode de transport particulière, qui sera décrite dans une prochaine publication. Les dépôts obtenus, d'épaisseur comprise entre 1 et 200 μ environ, ont fait l'objet de deux séries de contrôles : des observations au microscope qui ont fait apparaître des différences d'aspect liées au type de substrat employé, des mesures de diffraction de rayons X et d'électrons qui ont apporté la preuve d'une croissance épitaxique. Nous présentons maintenant les résultats de ces études.

Observations au microscope. — La figure 1 reproduit une microphotographie d'une couche de HgTe déposée sur un substrat dont la face exposée était du type « tellure ». Le dépôt, de 46 μ d'épaisseur, a été obtenu à la suite d'un traitement de 24 h à une température de 500°C. La couche présente un fond grainé, parsemé de petits îlots. Cet aspect

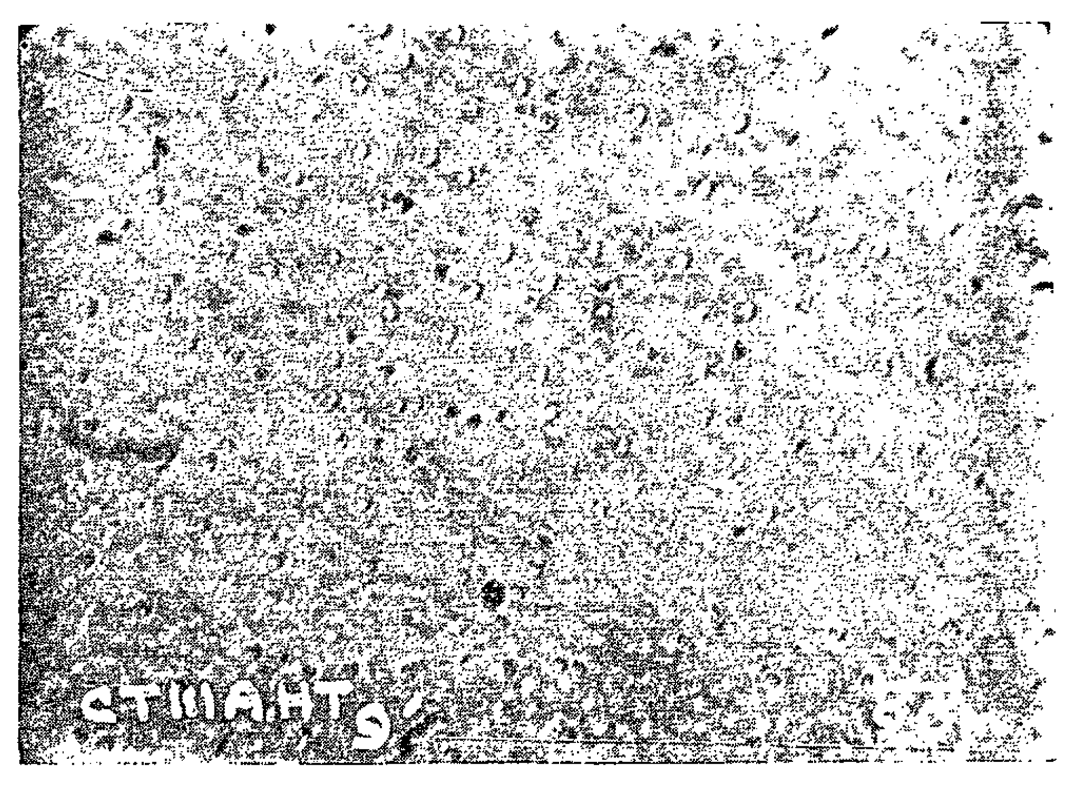


Fig. 1.

dit « en peau d'orange » est retrouvé sans grandes modifications sur tous les dépôts effectués sur des surfaces « tellure », à des températures comprises dans l'intervalle 350-580°C.

La figure 2 reproduit l'aspect d'une couche d'épaisseur identique déposée sur un substrat à face « cadmium » porté à 500°C. La surface du dépôt



Fig. 2.

est constituée d'îlots orientés suivant les directions favorables du plan [111]; à mesure que s'élève la température du substrat, on observe que ces îlots se rejoignent pour former de grandes plages conservant une des orientations initiales.

Figures de diffraction. — D'une façon générale, l'examen des diagrammes de diffraction X et électronique montre que la structure des couches déposées n'est pas influencée par la polarité du substrat : dans tous les

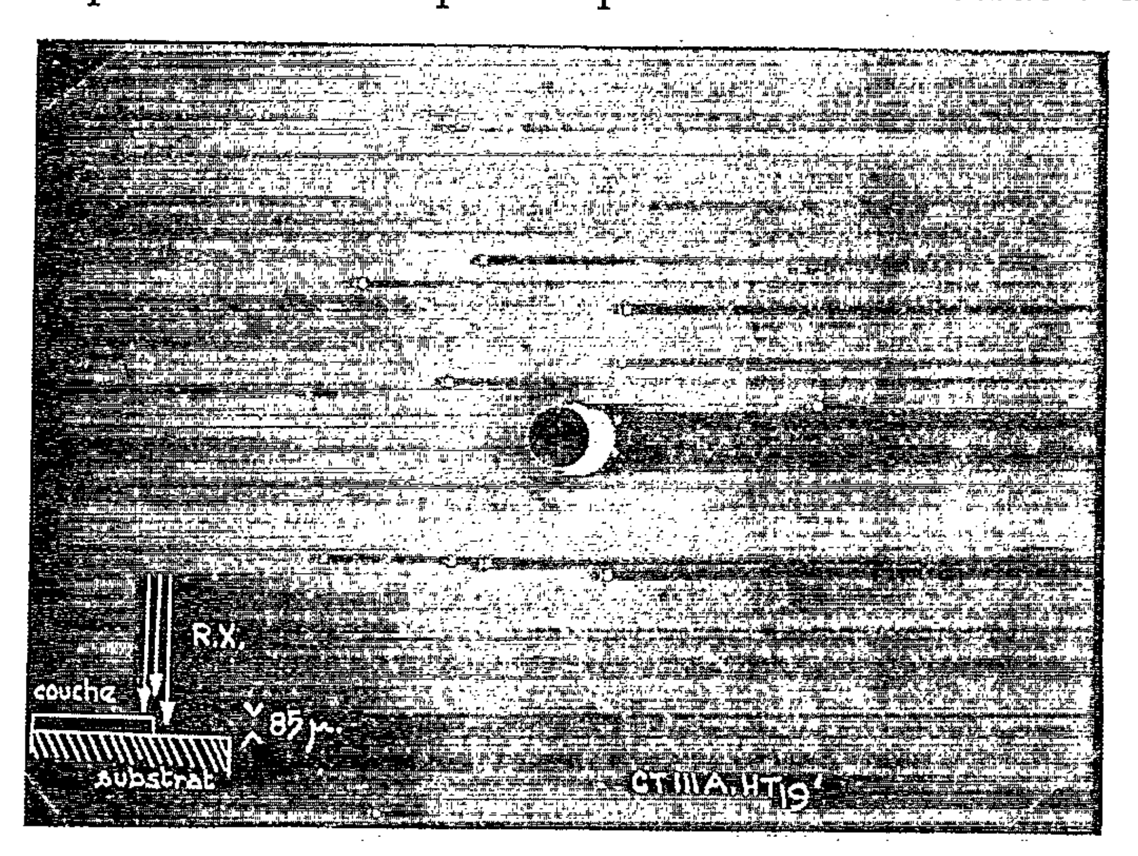


Fig. 3.

cas, les couches sont monocristallines et de même orientation que le support. La figure 3 représente à titre d'exemple un cliché de Laue. Le pinceau de rayons X était dirigé selon une incidence non normale,

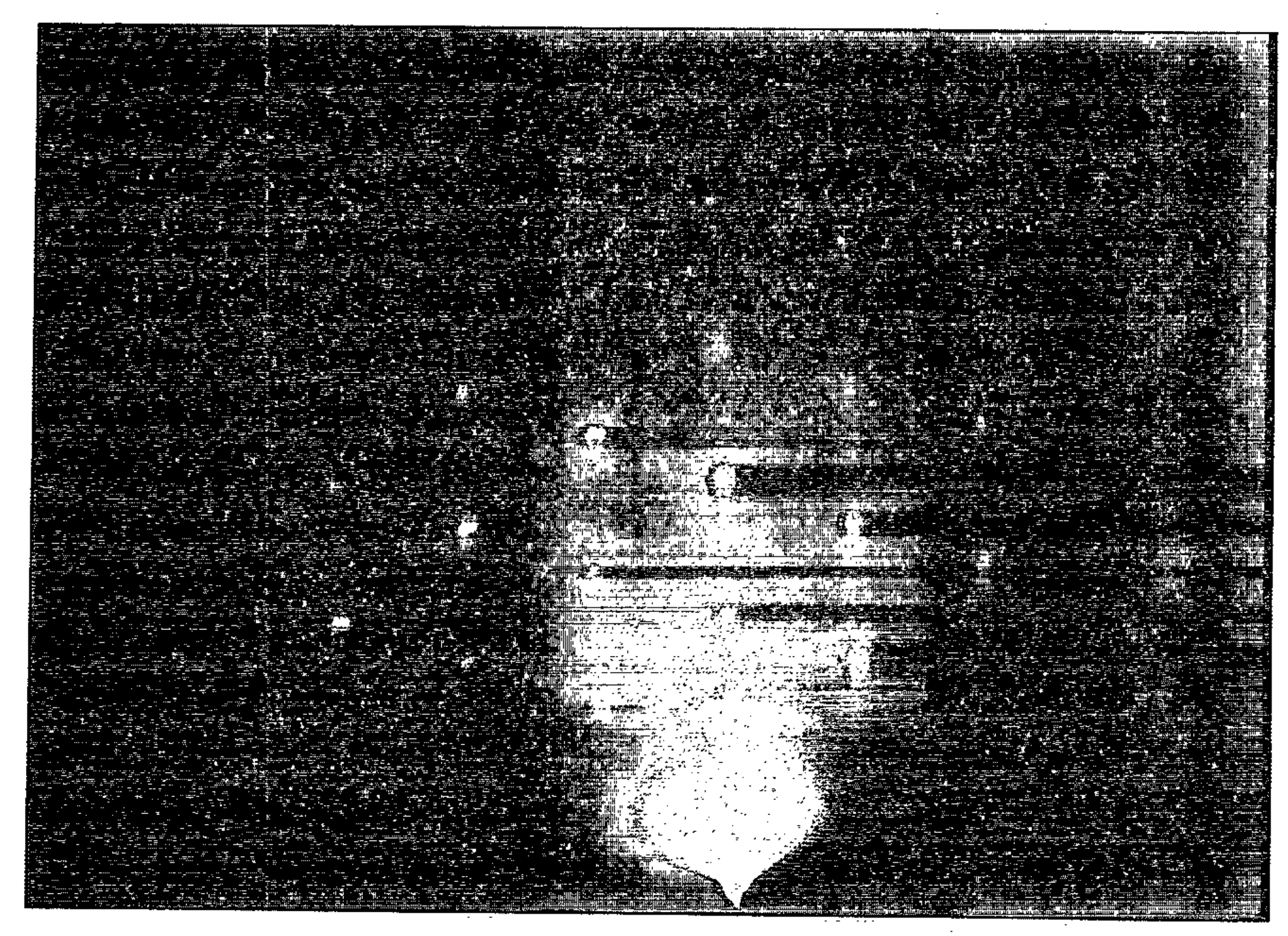


Fig. 4.

sur un bord de la couche, afin de permettre l'enregistrement simultané des diagrammes de diffraction du substrat cristallin et du dépôt. On peut apercevoir le dédoublement des taches de diffraction et vérifier ainsi l'identité des structures et de leurs orientations. Cela ressort également

des diagrammes de diffraction électronique, tel celui de la figure 4, qui présentent par ailleurs des réseaux de lignes de Kikuchi d'une grande netteté.

Conclusion. — Nous avons réalisé l'épitaxie du tellurure de mercure sur le tellurure de cadmium. Pour aboutir à une structure à largeur de bande interdite variable, il suffit d'effectuer une interdiffusion de la couche déposée et du substrat. Cette interdiffusion se produit d'ailleurs au cours de l'épitaxie, sur une épaisseur variable en fonction de la température et de la durée du traitement. Il apparaît donc possible, en modifiant ces paramètres de réaliser en une seule opération une structure de profil déterminé, immédiatement utilisable.

Les cristaux de CdTe ont été fournis par H. Rodot et les clichés de diffraction électronique ont été pris par C. Sella.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) H. Rodot et J. Hénoc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1954.
(2) F. Bailly, G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 103.
(3) G. Cohen-Solal, F. Bailly, C. Verie et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 863.
(4) Y. Marfaing, G. Cohen-Solal et F. Bailly, *Conf. Int. Phys. Semi-cond.*, Paris, 1964, p. 1245.
(5) E. P. Warekois, M. C. Lavine, A. N. Mariano et H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 2, 1962, p. 690.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Amorphisation du mica muscovite par irradiation aux fragments de fission.* Note (*) de M. **Michel Romieu** et Mme **Jacqueline Bloch**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié par analyse radiocristallographique l'effet des produits de fission de l'uranium sur le mica muscovite. Nous avons constaté la destruction progressive de la structure cristalline avec passage à l'état amorphe pour un flux de $1,5.10^{13}$ particules de fission par centimètre carré. Dans cet état, les diagrammes de cristal tournant présentent deux anneaux caractéristiques aux angles 24° et 27°,5, pour la raie K_α du cuivre. Pour des flux plus faibles, on note une disparition progressive des taches de diffraction et une très légère augmentation du rapport c/a.

Des phénomènes d'amorphisation par irradiation aux fragments de fission ont été observés dans certains minéraux ou composés définis. L'alumine et le zircon, très stables aux neutrons, s'amorphisent sous l'effet des fragments de fission, après respectivement 2.10^{16} et 4.10^{16} fission/cm³ [(1), (2)]. Ces phénomènes sont comparables à la « métamiction », au cours des temps géologiques, de minéraux uranifères ou thorifères (3). De même, la structure cristalline de U_3O_8 est complètement détruite par irradiation aux neutrons pour un flux intégré de $2,5.10^{17}$ n/cm² (4).

Plus récemment, J. Bloch (5), étudiant des alliages U_α-U_6Fe, a montré que l'amorphisation du composé U_6Fe était totale après $2,3.10^{17}$ fission/cm³.

Nous avons mis en évidence des effets comparables dans le mica muscovite (6) $K_4Al_8(OH)_8(AlSi_3O_{10})_4$, de structure cristalline monoclinique ($a = 5,20$ Å, $b = 9,05$ Å, $c = 20,09$ Å, $\beta = 94°30'$) pseudohexagonale ($a \sim b/\sqrt{3}\ a_H = 10,54$ Å) qui présente un clivage (001) facile et parfait. Masse atomique moyenne, 20. Densité moyenne, 2,8 g/cm³.

1. Procédés expérimentaux. — Nous avons clivé nos lames de mica uniformément à 12 μ, épaisseur certainement inférieure au double du parcours moyen des fragments de fission de l'uranium 235 dans la muscovite. L'uranium était évaporé sur les deux faces de la lame et le flux des produits de fission intéressait toute la masse cristalline.

Les irradiations ont eu lieu dans un canal de la pile EL 2 ($\Theta \simeq 10^{12}$ neutrons thermiques/cm²/s) et nous disposions de trois paramètres — outre l'enrichissement en ^{235}U — pour ajuster le nombre total de fissions désirées :

— l'épaisseur de la couche évaporée (100 à 1200 Å);
— la durée d'irradiation (2 à 9 semaines);
— la position dans le canal.

Pour assurer la tenue de l'échantillon après irradiation, la lame de mica était maintenue dans un porte-échantillon en aluminium entre deux feuilles minces de mylar.

Avant et après irradiation, nous procédions aux examens par rayons X suivants : diagrammes de Laüe et de cristal tournant, spectres Debye-Scherrer. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

Échantillon.	Nombre de fissions par centimètre carré (*).	$\Delta\left(\frac{c}{a_{11}}\right)$ (%).	Observations.
1.............	1.10^{12}	$+0,5$	Astérisme
2.............	5.10^{12}	–	Fort astérisme
3.............	10.10^{12}	–	Apparition des anneaux
4.............	15.10^{12}	–	État amorphe

(*) En raison du type particulier de bombardement utilisé, il est plus représentatif d'employer comme unité de dose le nombre de fissions par centimètre carré. On peut ensuite passer facilement au nombre de fissions par centimètre cube en prenant un parcours moyen des particules de fission égal à 10 μ.

2. Résultats. — *L'état amorphe :* C'est le dernier stade avant la destruction macroscopique totale de l'échantillon. Il est caractérisé par l'absence de taches de diffraction et par la présence de deux anneaux aux angles 24° et 27°,5 pour la raie K_α du cuivre. La figure 1 représente les diagrammes de cristal tournant du mica non irradié et de l'échantillon n° 3 après 10^{13} fission/cm². Sur ce dernier cliché, les anneaux M et M′ caractéristiques de l'état amorphe sont nettement visibles, mais il reste quelques taches de diffraction d'indice élevé. Sur le diagramme de l'échantillon n° 4 irradié, toute tache a disparu. Nous n'avons pas pu donner ce diagramme en raison du fond continu de rayonnement βγ qui noircit les clichés.

Stades intermédiaires : Nous avons trouvé sur l'échantillon n° 1 irradié à 10^{12} fission/cm² (*fig.* 2) :

— un astérisme des taches de diffraction avec des désorientations pouvant atteindre 2°. Ces mesures sont toutefois peu reproductibles et imprécises du fait de la structure mosaïque du mica;

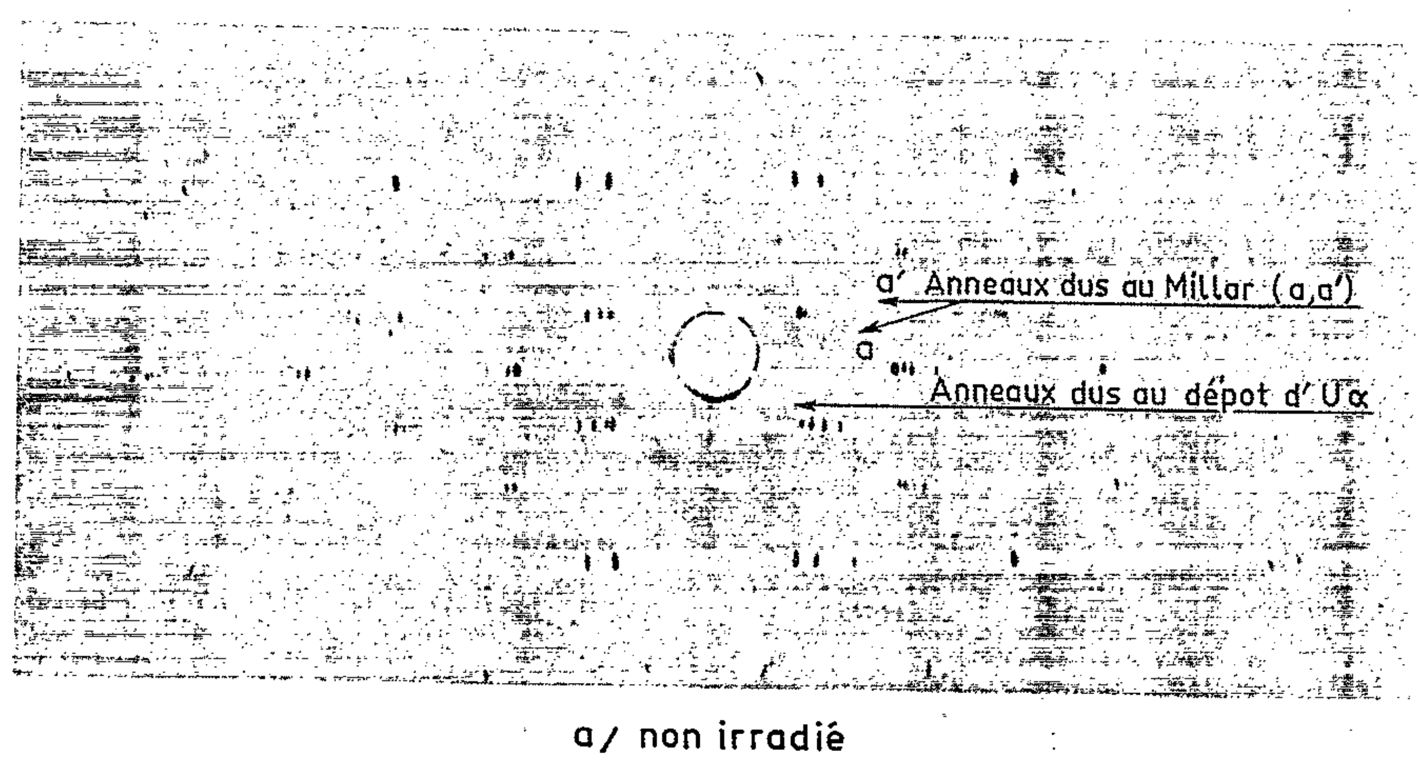
— une légère augmentation de c/a_{11} qui passe de 1,93 à 1,95.

Pour une dose supérieure à 10^{12} fission/cm², les raies Debye-Scherrer deviennent très floues et peu intenses et l'astérisme sur les diagrammes de Laüe très important.

Nous n'avons pas étudié la cinétique du phénomène.

3. Discussion des résultats. — Walker et coll. ([7]) ont étudié les traces des fragments de fission de l'uranium dans le mica et ont montré que chaque fragment de fission laisse une trace de longueur moyenne 10 μ et de diamètre 25 Å environ. D'après ces valeurs, on trouve qu'un fragment de fission amorphise un petit cylindre de $0,49.10^{-16}$ cm³ contenant $4,1.10^6$ atomes. D'après nos expériences, l'amorphisation se produit pour une dose de $1,5.10^{13}$ fission/cm², ce qui en conservant un parcours moyen de 10 μ correspond à une dose de $1,5.10^{16}$ fission/cm³. Une fission intéresse donc $0,67.10^{-16}$ cm³ de matière contenant $5,6.10^6$ atomes. Si l'on suppose que ce volume de matière est un cylindre autour du trajet de la particule de fission, son diamètre est de 29 Å. La concordance de ces

résultats avec les valeurs trouvées par Walker montre que l'état amorphe n'est autre que l'envahissement complet du mica par les traces de fission; il coïncide avec la destruction de la cohésion de l'échantillon.

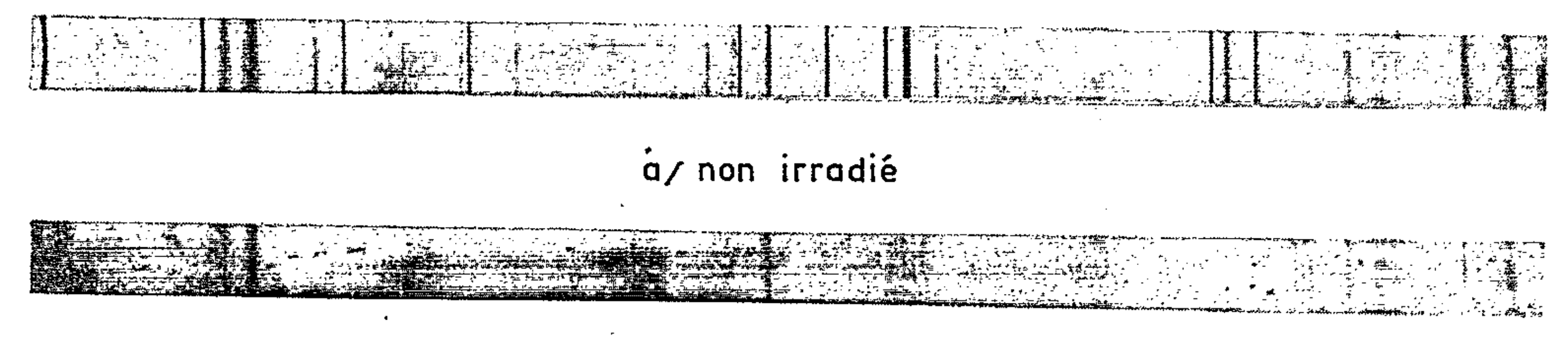


a/ non irradié

b/ irradié à 10^{13} f/cm² (N°3)

M et M' sont les anneaux du mica amorphe

Fig. 1 — Diagrammes de cristal tournant du mica (Cu Kα) Axe de rotation [100]



a/ non irradié

b/ irradié à 10^{12} f/cm² (N°1)

Fig. 2 — Diagrammes Debye-Scherrer du mica (Cr Kα)

Quant à la trace de fission on peut imaginer sa formation de la façon suivante : la particule de fission produit sur son passage une zone cylindrique de matière très fortement ionisée; bien qu'on ne puisse actuellement en donner une interprétation théorique satisfaisante, il semble

qu'il se produise dans cette zone un important transfert d'énergie au réseau atomique par un processus électronique irréversible. Un grand nombre d'atomes sont alors déplacés et l'ensemble du phénomène donne finalement une zone cylindrique amorphe.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) BLEIBERG et BERMAN, WAPDT. 1125, février 1960.
(2) WITTELS et SHERRIL, ORNL. 59.87.
(3) PELLAS, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1369.
(4) CHILDS et Mc GURN, AECL. 944, décembre 1959.
(5) J. BLOCH, *J. Nuc. Mat.*, n° 2, 1962, p. 203-212.
(6) EBERHART, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 86, 1963, p. 213-251.
(7) PRICE et WALKER, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 12, 1962, p. 3400-3406.

(Commissariat à l'Énergie atomique,
Services des Éléments combustibles au plutonium
et d'Études radiométallurgiques,
Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude ultramicroscopique des précipités d'impuretés dans un monocristal de chlorure de sodium.* Note (*) de Mme **Michèle Girard-Nottin** et Mlle **Lucienne Taurel**, présentée par M. Alfred Kastler.

Par chauffage et refroidissement à température convenable, il est possible de suivre, à l'aide d'une méthode ultramicroscopique, la dissolution et la précipitation des impuretés dans un monocristal de chlorure de sodium. La précipitation se produit en des sites préférentiels.

Nous avons déjà signalé ([1]) que l'examen ultramicroscopique d'un cristal éclairé à l'aide d'un faisceau lumineux très plat formant un angle égal à 90° avec la direction d'observation permet de mettre en évidence, dans de nombreux cristaux, des dislocations décorées par des précipités d'impuretés.

Cette méthode est beaucoup plus sensible que les procédés ultramicroscopiques ordinaires car il est possible, en étudiant des cristaux de l'ordre du centimètre cube, d'éliminer complètement la lumière parasite. D'autre part, une épaisseur notable d'un même échantillon peut être examinée. A l'aide d'un objectif de grande distance frontale (18 mm) et d'un four, nous avons pu travailler entre 20 et 600°C.

Nous nous proposons de décrire les résultats que nous avons obtenus en examinant des plans (100) dans un monocristal de chlorure de sodium de qualité commerciale courante soigneusement recuit.

A température ordinaire, il est possible de distinguer trois types de précipités (*fig.* 1).

Type A. — Des précipités situés dans les joints de grain. L'étude d'un tel joint peu incliné par rapport au plan d'observation montre que la distance moyenne entre deux particules est de 10 μ. Leur répartition est trop irrégulière pour qu'il soit possible de préciser la configuration des dislocations dans le joint.

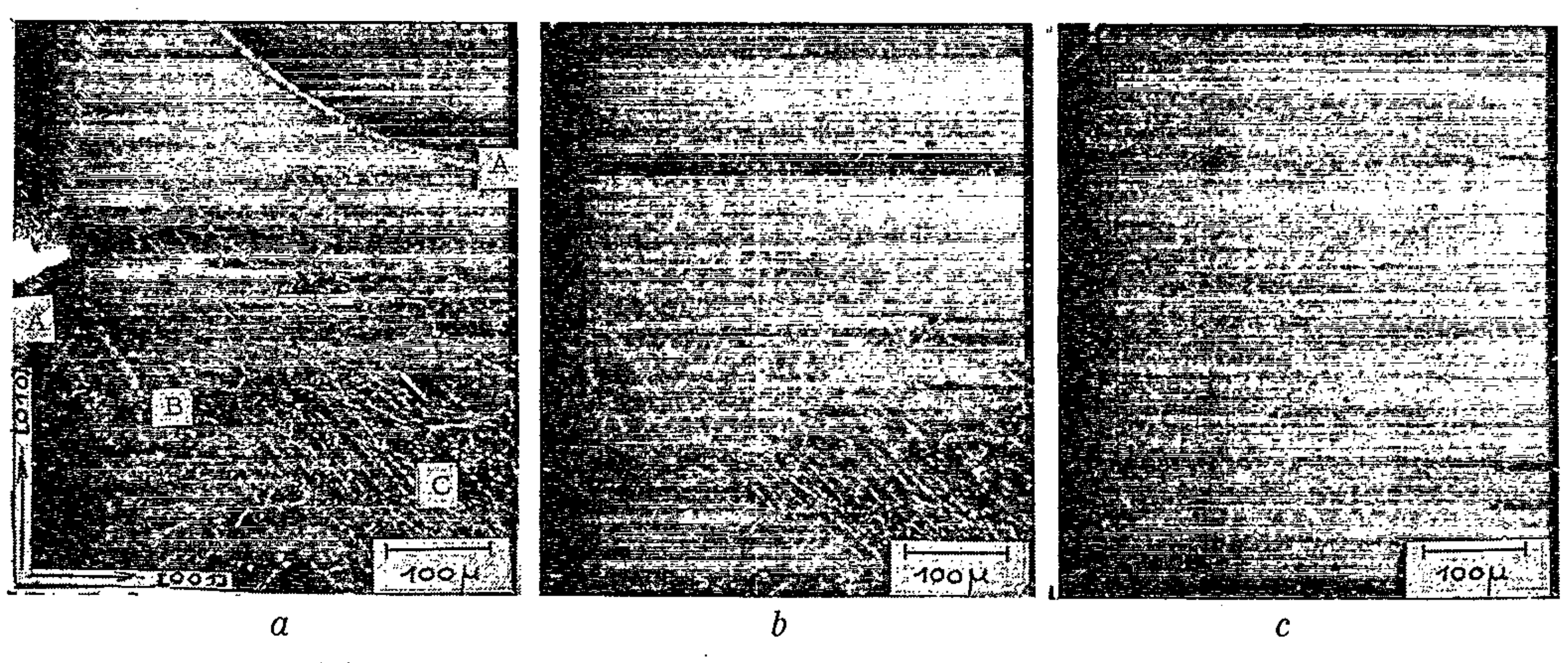
Type B. — Des précipités situés à l'intérieur d'un grain, et répartis sur un réseau tridimensionnel de lignes de dislocations, on peut distinguer :

a. les particules qui décorent les nœuds triples du réseau, leur distance moyenne est égale à 50 μ;

b. les particules qui décorent une ligne de dislocation, la distance moyenne qui les sépare est de l'ordre de 5 μ.

Type C. — A l'intérieur d'un grain, les précipités peuvent être répartis sur des lignes de dislocations s'appuyant sur le réseau tridimensionnel précédent. L'ensemble de ces lignes décrit une surface gauche et constitue un joint de flexion ou de torsion. La distance moyenne de deux particules consécutives est encore de l'ordre de 5 μ.

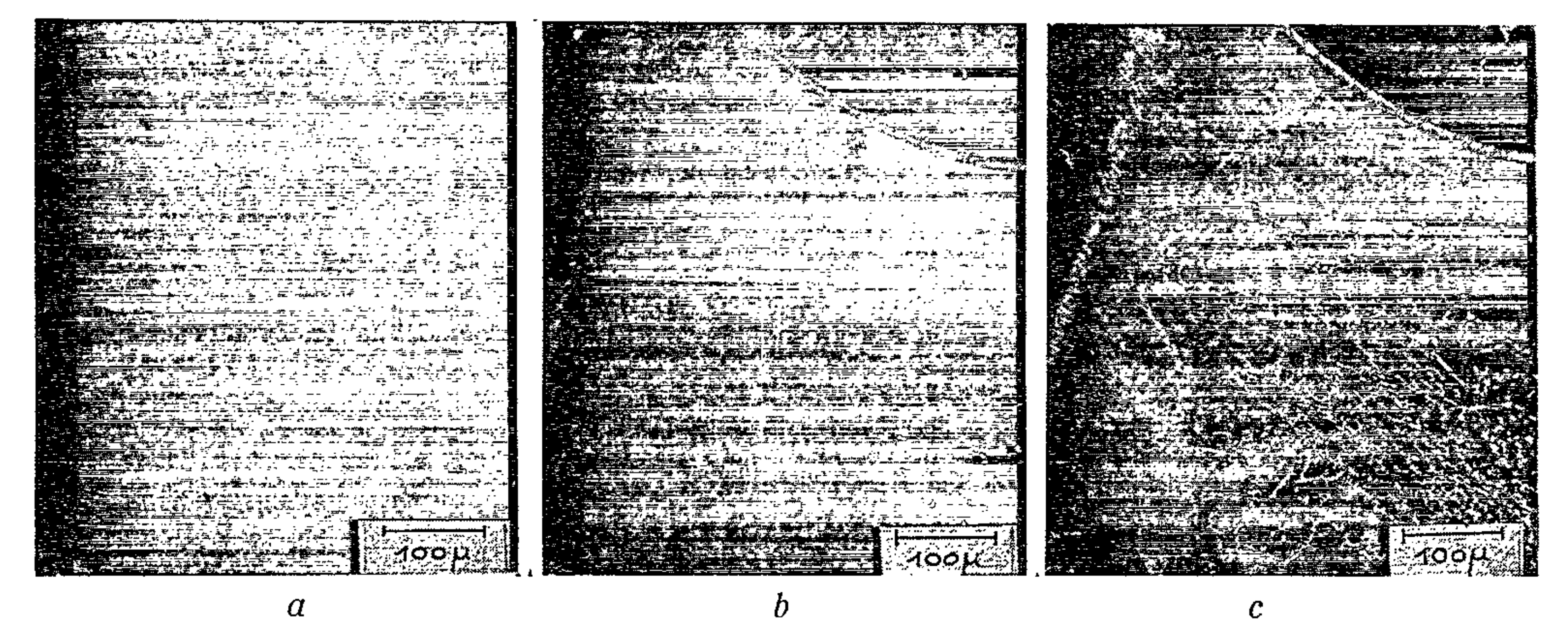
Lorsqu'on porte le cristal à 400°C, on observe (*fig.* 1) une lente dissolution des précipités. La vitesse de dissolution est plus grande dans les joints de grain qu'à l'intérieur des grains (*fig.* 1 *b*); le fait a déjà été observé dans le cas des métaux ([2]).



a *b* *c*

Fig 1. — Stades successifs de la dissolution à 400°C.

	(1 *a*)	(1 *b*)	(1 *c*)
Durée du traitement thermique à 400°C..................	0 h	2 h	24 h



a *b* *c*

Fig 2. — Stades successifs de la précipitation à 350°C.

	(2 *a*)	(2 *b*)	(2 *c*)
Durée du traitement thermique à 350°C..................	2 h	20 h	48 h

Si l'on refroidit rapidement le cristal à température ordinaire, on n'observe aucune précipitation. Par contre, lorsque le cristal est refroidi à la température de 350°C, la précipitation des impuretés a lieu en deux jours (*fig.* 2). Elle commence sur les joints de grain (*fig.* 2 *a*) avant de se produire à l'intérieur d'un joint.

Il est tout à fait remarquable de constater que la précipitation se produit aux mêmes endroits, que ce soit sur une dislocation isolée ou sur un point de branchement. C'est la preuve qu'au cours des opérations de chauffage

et de refroidissement qui viennent d'être décrites, la configuration des dislocations n'a subie aucune modification et que les précipitations ont lieu en des sites préférentiels, vraisemblablement aux nœuds et crans des dislocations.

Par ailleurs, nous avons constaté que ces dissolutions ou précipitations d'impuretés ne jouent aucun rôle dans la conductibilité électrique de l'échantillon examiné.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) L. Taurel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 919.

(2) A. Guinier, *Imperfections in nearly perfect crystals*, Wiley and Sons, New York, 1952, p. 422.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Existence d'une température de spin commune à deux espèces de spins soumis à deux champs de radio-fréquences intenses.* Note (*) de M. **Jean-Loup Motchane** et Mme **Geneviève Théobald**, présentée par M. Alfred Kastler.

On montre que si l'on soumet deux espèces de spins à deux champs de radio-fréquence intenses de fréquence respectivement voisine de la fréquence de résonance de chaque espèce de spins il peut s'établir une température de spin unique pour l'ensemble du système. Dans ce cas on peut obtenir une modification de la polarisation d'une espèce de spin et un déplacement de la raie de résonance.

Introduction. — On considère deux espèces de spins 1/2 I et S en interaction dans un solide, de fréquence de résonance respectivement ω_I et ω_S dans un champ H_0. Soient γ_I et γ_S les rapports gyromagnétiques des spins I et S : on supposera $\gamma_S > \gamma_I$. On sait que si l'on applique aux spins S un champ de radio-fréquence intense H_2 de fréquence $\omega_2 \neq \omega_S$, on « refroidira » les spins S à la température T_S dans le référentiel tournant autour de H_0 à la vitesse ω_2. Si l'on observe les spins I primitivement à la température du réseau T_0 dans le référentiel du laboratoire, on pourra constater qu'ils sont « refroidis » par les spins S dans la mesure où il existe un contact thermique entre les spins I et S. Il s'en suivra une augmentation de la polarisation des spins I par « effet solide ».

Dans la présente Note, on examine le cas où l'on applique également un champ de radio-fréquence intense H_I de fréquence $\omega_1 \neq \omega_I$ aux spins I du système considéré plus haut, ce qui les refroidirait à la température T_I dans un second référentiel tournant autour de H_0 à la fréquence ω_1, s'ils n'étaient pas en contact thermique avec les spins S. Mais lorsque ce contact existe, les températures des deux systèmes de spins T_I et T_S définies dans deux référentiels tournants différents doivent tendre vers une température unique T comme dans le cas de l'« effet solide ». On doit donc observer une modification de la polarisation des spins I si le temps d'harmonisation des températures de spin est suffisamment court ([1]).

Étude du système de spins. — L'hamiltonien $\hbar\mathcal{H}^0$ du système de spins dans le référentiel du laboratoire peut s'écrire :

$$\hbar\mathcal{H}^0 = \hbar Z_I^0 + \hbar Z_S^0 + \hbar\mathcal{H}_d^0, \tag{1}$$

$\hbar Z_I$ et $\hbar Z_S$ représentent respectivement les énergies Zeeman des spins I et S dans le champ H_0 pris comme axe O*z* et $\hbar\mathcal{H}_d^0$ l'hamiltonien d'interaction entre les spins. On peut écrire

$$\hbar\mathcal{H}_d^0 = \hbar\mathcal{H}_{II}^0 + \hbar\mathcal{H}_{SS}^0 + \hbar\mathcal{H}_{IS}^0,$$

où $\hbar\mathcal{H}_{II}^0$ et $\hbar\mathcal{H}_{SS}^0$ représentent les interactions dipolaires et scalaires entre un même système de spins I ou S, tandis que $\hbar\mathcal{H}_{IS}^0$ représentera les interactions entre les spins I et S.

Pour passer dans les référentiels tournants, on applique à l'hamiltonien $\hbar\mathcal{H}^0$ la transformation définie par l'opérateur :

$$R = \exp(-i\omega_1 I_z t - i\omega_2 S_z t). \tag{2}$$

En ne conservant que les termes de $\hbar\mathcal{H}_d^0$ qui commutent avec I_z et S_z, on obtient l'hamiltonien transformé :

$$\hbar\mathcal{H} = \hbar Z_I + \hbar Z_S + \hbar\mathcal{H}_d, \tag{3}$$

avec

$$\mathcal{H}_d = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{IS}$$

et

$$\left\{\begin{aligned} Z_I &= -\sum_i (I_{iz}\,\Delta\omega_I + I_{ix}\gamma_I H_1), \qquad \Delta\omega_I = \omega_I - \omega_1,\\ Z_S &= -\sum_i (S_{iz}\,\Delta\omega_S + S_{ix}\gamma_S H_2), \qquad \Delta\omega_S = \omega_S - \omega_2; \end{aligned}\right. \tag{4}$$

$$\left\{\begin{aligned} \mathcal{H}_{II} &= \sum_{k>j} (A^I_{jk} I_j . I_k + B^I_{jk} I_{jz} I_{kz}),\\ \mathcal{H}_{SS} &= \sum_{k>j} (A^S_{jk} S_j . S_k + B^S_{jk} S_{jz} S_{kz}),\\ \mathcal{H}_{IS} &= \sum_{j,k} C^{IS}_{jk} I_{jz} S_{kz}. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Les coefficients A_{jk}, B_{jk} et C^{IS}_{jk} sont les coefficients habituels de l'interaction dipolaire et de l'interaction d'échange entre les spins [2].

L'établissement d'une température de spin unique T pour le système est rendu possible parce que $\mathcal{H}_{II}$, $\mathcal{H}_{SS}$ et $\mathcal{H}_{IS}$ contiennent des termes qui ne commutent pas avec les hamiltoniens Zeeman Z_I et Z_S.

On fera, par conséquent, l'hypothèse que l'opérateur densité ρ du système s'écrit, quand l'équilibre dynamique est établi :

$$\rho_{\text{éq}} = \frac{\exp - \dfrac{\hbar\mathcal{H}}{kT}}{\operatorname{tr}\exp - \dfrac{\hbar\mathcal{H}}{kT}}. \tag{6}$$

On suppose que la relaxation des spins I et S se fait de manière indépendante et l'on appelle respectivement t_1^I et $t_{1,x}^I$, t_1^S et $t_{1,x}^S$ les temps de relaxation spin réseau longitudinaux et transversaux des spins I et S. La relaxation de la valeur moyenne de $\mathcal{H}_d$ est définie par l'équation

$$\frac{\partial\langle\mathcal{H}_d\rangle}{\partial t} = -\frac{1}{t_d}[\langle\mathcal{H}_d\rangle - \langle\mathcal{H}_d\rangle_{\text{éq}}], \tag{7}$$

où $\langle\mathcal{H}_d\rangle = \operatorname{tr}\rho\,\mathcal{H}_d$.

Le temps de relaxation t_d de $\langle\mathcal{H}_d\rangle$ est proportionnel aux temps t_1^I et t_1^S. On a en effet

$$\frac{1}{t_d} = \alpha_I\left(\frac{1}{t_1^I}\right) = \alpha_S\left(\frac{1}{t_1^S}\right). \tag{8}$$

Les coefficients de proportionnalité α_I et α_S sont reliés aux valeurs moyennes de $\mathcal{H}_d$, $\mathcal{H}_{SS}$ et $\mathcal{H}_{IS}$ [3]. En calculant la composante de la valeur moyenne de l'aimantation $\langle M_x^I \rangle$ des spins I sur le champ H_1 pris comme axe Ox dans le référentiel tournant des spins I, on obtient

$$(9)\qquad \langle M_x^I \rangle = \frac{\left(\dfrac{N_I}{t_1^I}\Delta\omega_I + \dfrac{\gamma_S}{\gamma_I}\dfrac{N_S}{t_1^S}\Delta\omega_S + \dfrac{1}{t_d}\dfrac{\omega_L^2}{\omega_I}\right)\gamma_I H_1 M_0^I}{\dfrac{N_I}{t_1^I}\left(\Delta\omega_I^2 + \dfrac{t_1^I}{t_{1,x}^I}\gamma_I^2 H_1^2\right) + \dfrac{N_S}{t_1^S}\left(\Delta\omega_S^2 + \dfrac{t_1^S}{t_{1,x}^S}\gamma_S^2 H_2^2\right) + \dfrac{\omega_L^2}{t_d}},$$

N_I et N_S représentent respectivement le nombre des spins I et des spins S, M_0^I l'aimantation moyenne des spins I en équilibre thermodynamique dans le champ H_0. ω_L est défini par

$$(10)\qquad \omega_L^2 = \frac{\operatorname{tr} \mathcal{H}_d^2}{\operatorname{tr} I_z^2} = \frac{\operatorname{tr} \mathcal{H}_d^2}{\operatorname{tr} S_z^2}.$$

La formule (9) n'est valable que lorsque les deux systèmes de spins sont effectivement en contact thermique l'un avec l'autre. Elle montre que la polarisation des spins I est augmentée et que la raie de résonance est déplacée.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. Averbuch et D. P. Tunstall, Communication particulière.

(2) A. Abragam, *Les Principes du Magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.

(3) Mlle Geneviève Lhote, MM. J. L. Motchane et J. G. Théobald, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3249.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Faculté des Sciences de Besançon, La Bouloye, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par résonance magnétique nucléaire, de l'isomérisation d'éthers et de thioéthers α-acétyléniques, présentant une asymétrie moléculaire.* Note (*) de Mme **Maryvonne L. Martin**, MM. **Richard Mantione** et **Gérard J. Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Différents éthers et thioéthers acétyléniques ont été étudiés, par R. M. N., du double point de vue de leur asymétrie moléculaire et de leur isomérisation en allènes. Le premier phénomène rend possible la détermination directe de couplages géminaux, et les résultats présentés s'intègrent dans un travail plus général concernant l'influence des substitutions sur la non-équivalence magnétique et, parallèlement, sur l'aptitude d'isomérisation. Après avoir caractérisé les alléniques formés, nous mettons en évidence leur transposition en diènes conjugués dont nous précisons la géométrie.

Dans les composés acétyléniques du type :

$$A{-}C{\equiv}C{-}\underset{|}{CH}{-}B$$

où

$$A = Ph, \quad {}_nC_4H_9, \qquad B = OR, \quad SR, \quad NR_2,$$

la triple liaison est susceptible de se dédoubler pour conduire à l'allénique isomère :

$$A{-}CH{=}C{=}\underset{|}{C}{-}B \quad (^1).$$

La résonance magnétique nucléaire se révèle, dans ce cas, un bon moyen d'étude des pourcentages d'isomérisation et de la stabilité des composés formés. (Signalons que la chromatographie en phase gazeuse ne peut être utilisée à cet effet, car les alléniques ne sont pas stables à haute température). La R. M. N. nous a permis, en outre, de suivre l'évolution ultérieure de l'allène et de mettre en évidence une transposition en diène conjugué :

$$A{-}CH{=}CH{-}\underset{\|}{C}{-}B.$$

De plus, la configuration des diènes résultants peut être précisée. Les mesures sont effectuées à 60 MHz (Varian A 60), le tétraméthylsilane servant de repère interne. Afin de supprimer les effets de cycle sur le repère, les résultats sont extrapolés pour la dilution infinie dans CCl_4.

Les éthers acétyléniques de départ présentant une *asymétrie moléculaire*, il devient possible de déterminer, directement, différents couplages géminaux et notamment les couplages entre protons méthyléniques en α de l'hétéroatome dans les radicaux :

$$B = O{-}CH_2{-}CH_3 \qquad ou \qquad B = S{-}CH_2{-}CH_3 \quad [(\text{tableau I}), (^2), (^3)].$$

Les spectres de ces groupes sont sensiblement de type ABX_3 dans les composés oxygénés. Le soufre, moins électronégatif que O, introduit

par contre un déplacement vers les champs forts des protons méthyléniques, et les spectres doivent être analysés comme ABC_3.

TABLEAU I.

$$A{-}C{\equiv}C{-}\overset{(4)}{C}H(R){-}O{-}\overset{(1)}{C}H^{(2a)}H^{(2b)}{-}CH_3$$

	δ_{2a}.	δ_{2b}.	δ_4.	$J_{2a,2b}$ (Hz).	$J_{2a,1}$ (moyen) (Hz) ([5]).	$J_{2b,1}$ (moyen) (Hz) ([5]).
A = Ph R = CH(CH₃)₂	$3,42.10^{-6}$	$3,86.10^{-6}$	$3,97.10^{-6}$	−9,2	6,95	7,15
A = Ph R = C_5H_{11n}.......	3,42 »	3,87 »	4,16 »	−9,0	7,0	7,15
A = C_4H_{9n}R = Ph.........	3,52 »	3,74 »	5,03 »	−8,7	7,0	7,2

On remarque aussi que l'importance de l'asymétrie moléculaire illustrée par l'écart $(\delta_{2a}-\delta_{2b})$, diminue considérablement, lorsqu'on remplace O par S $[(\delta_{2a}-\delta_{2b})$ de l'ordre de $0,44.10^{-6}$ pour O, $(A = Ph, R = C_nH_{2n+1})$, de l'ordre de $0,12.10^{-6}$ pour S, $(A = Ph, R = C_nH_{2n+1})]$. Nous discuterons plus en détail, ultérieurement, l'influence de la nature de A, B, R et celle du solvant sur ce phénomène de non-équivalence magnétique.

Le tableau II groupe les paramètres caractéristiques des thioéthers alléniques, plus stables que leur analogues oxygénés ([1]). On observe dans ces substances l'important couplage à longue distance, introduit par les doubles liaisons alléniques ([4]).

TABLEAU II.

$$Ph\overset{(6)}{C}H{=}C{=}\overset{(4)}{C}(\underset{(4_1)}{R}){-}S{-}\overset{(2)}{C}H_2\overset{(1)}{C}H_3$$

	δ_2.	δ_6.	δ_{41}.	J_{416} (Hz).
$R{=}\overset{(4_1)}{C}H_3$.................	$2,55.10^{-6}$	$6,25.10^{-6}$	$2,02.10^{-6}$	2,8
$R{=}\underset{(4_1)}{C}H_2C_4H_{9n}$...........	2,56 »	6,31 »	2,27 »	2,55

Enfin, nous avons montré que les dérivés oxygénés conduisent généralement à une isomérisation rapide en diènes conjugués. L'allène résultant de $Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}O{-}Et$ par exemple, s'est transposé, quelques heures après sa formation, en un mélange de diènes *cis* et *trans* caractérisé ci-dessous :

$$Ph{-}\overset{(6)}{C}H{=}CH{-}C({=}\underset{(4_1)}{C}H_2){-}O{-}\overset{(2)}{C}H_2{-}\overset{(1)}{C}H_3 \quad \text{(Rdt, environ 90 \%)},$$

$\delta_2 = 3,67.10^{-6}$, $\delta_{41a} = 4.14.10^{-6}$, $\delta_{41b} = 4,20.10^{-6}$, $\delta_5/\delta_6 = 6,50.10^{-6}/7,06.10^{-6}$.
$J_{56} = 16,0$ Hz, $J_{41a,41b} = 1,65$ Hz.

$$\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{(6)}{\mathrm{Ph-C}}}=\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{(5)}{\mathrm{C}}}-\underset{\substack{\| \\ CH_2 \\ (4)}}{\mathrm{C}}-\mathrm{O}-\overset{(2)}{\mathrm{CH_2}}\overset{(1)}{\mathrm{CH_3}}$$ (Rdt, environ 10 %),

$\delta_2 = 3,47.10^{-6}$, $\delta_{4a} = 4,07.10^{-6}$, $\delta_{4b} = 4,13.10^{-6}$, $\delta_5/\delta_6 = 5,93.10^{-6}/6,35.10^{-6}$;
$J_{56} = 12,6$ Hz.

On constate toutefois que la nature et la concentration du solvant agissent sur les proportions relatives d'isomères géométriques diéniques.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) H. Normant et R. Mantione, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1635.
(2) J. J. Drysdale et W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 219.
(3) P. M. Nair et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, n° 4, 1957, p. 565.
(4) E. I. Snyder et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.
(5) W. F. Reynolds et T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, 42, 1964.

(*Laboratoires de Spectroscopie hertzienne et de Synthèse organique, Sorbonne,* 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences de Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Imidazole et thalidomide. Étude spectrale comparée des deux noyaux phtalimide et glutarimide.* Note (*) de Mme Simone Champy-Hatem, présentée par M. Jean Lecomte.

Une étude précédente a permis de reproduire *in vitro* la dégradation métabolique de la thalidomide avec la scission hydrolytique des deux noyaux qui composent la molécule [(1), (2)]. L'étude était centrée sur le processus évolutif du noyau phtalimide en milieu alcalin. Nous avons observé, dans l'ultraviolet, l'attaque nucléophyllique du carbonyle par

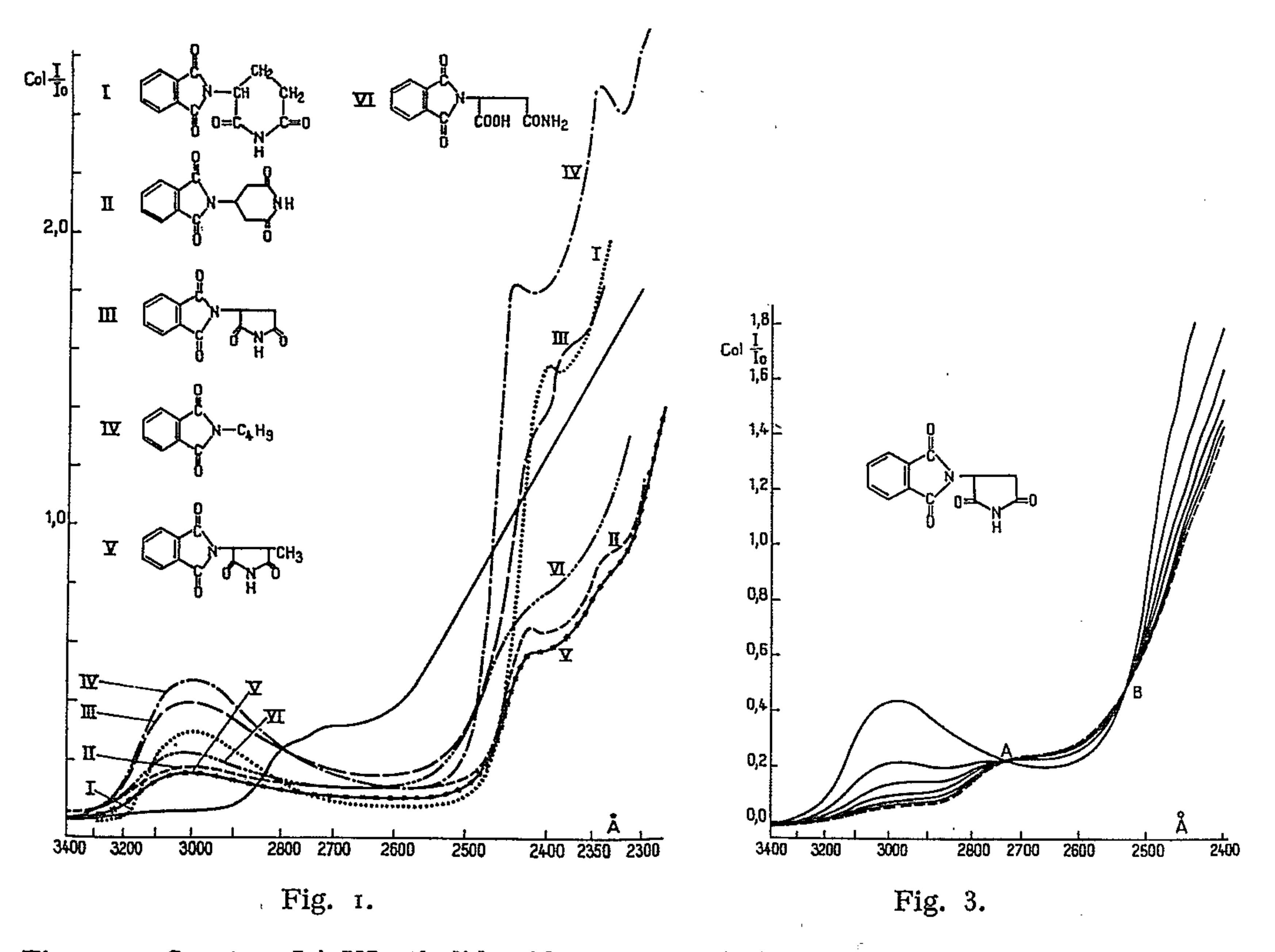


Fig. 1. — Spectres I à VI : thalidomide et composés du phtalimide lus en phase aqueuse. Le trait continu illustre le phtalamate formé par la scission hydrolityque de chacun de ces composés.

Fig. 3. — Cinétique en présence de soude. Début de réaction à pH 8,5. Temps réactionnel : 1 h.

les ions OH. Une cinétique se produisait, caractérisée par la présence de deux points isobéstiques qui rendaient sensible l'action équilibrée de deux partenaires. L'imidazole (Gly) se distinguait des autres amines dans l'attaque. Sa particularité se traduisait par un ralentissement considérable

de la réaction et par le déplacement de points isobéstiques. L'étape de la réaction qui en fixait le temps était d'une autre espèce, un complexe imidazole-phtalimide prenait forme amorcé par le doublet de l'azote basique de l'imidazole. Cette étude était faite en présence d'un excès d'ions OH.

La présente étude comporte d'autres composés du phtalimide, qui se sont révélés tératogènes, et s'étend à toute une série de corps de la même

Fig. 2.

famille. L'expérimentation a été faite par Bovet [3], et les produits ont été préparés dans ses laboratoires. Cette étude est faite, d'une part, en présence d'un excès d'ions OH, d'autre part, en présence d'un excès de substrat. Ce nouvel aspect du problème permettra d'aborder l'examen du

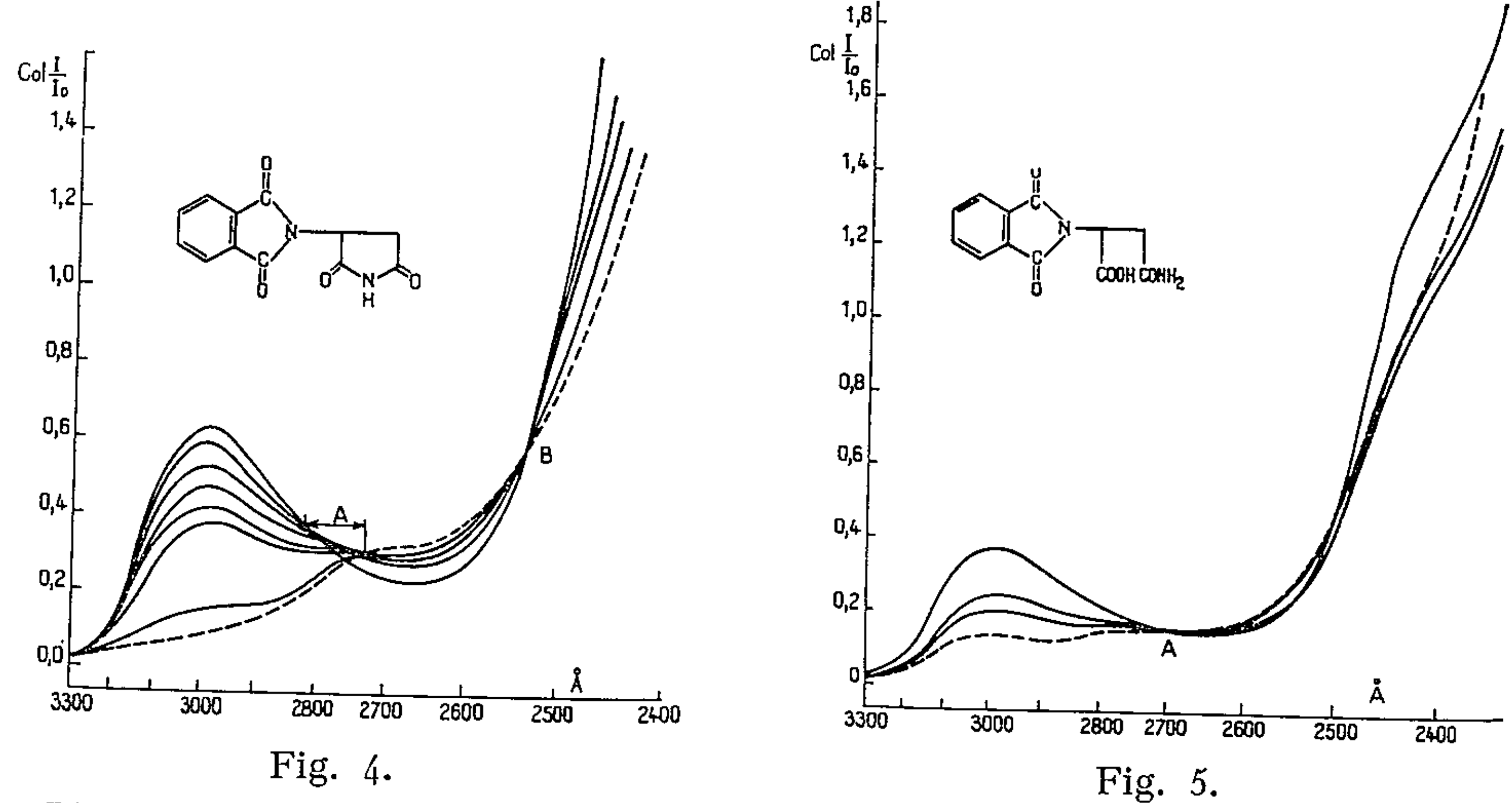


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 4. — Cinétique en présence de Gly. Début de réaction à pH 8,5. Temps réactionnel : 24 h. Déplacement du point A.

Fig. 5. — Cinétique en présence de Gly. Début de réaction à pH 8,5. Temps réactionnel supérieur à 4 jours. Déplacement du point B.

second noyau de la thalidomide et de définir son rôle. Tous les substrats étudiés sont très peu solubles dans l'eau et leur solution aqueuse est acide (pH 5).

Les composés ont été choisis très diversement substitués, en raison des influences profondes exercées par les groupements sur l'effet accepteur du carbonyle, en raison aussi de la grande sensibilité du carbonyle à l'encom-

brement stérique. En effet, lors de la scission hydrolytique, le carbone trigonal devient tétraédrique et provoque des états de transition, où les compressions stériques sont accrues.

Les composés du phtalimide donnent, dans l'ultraviolet, un spectre analogue à celui de la thalidomide (*fig.* 1).

$$\text{NH}^{+} + \overline{\text{OH}} \rightleftharpoons \text{N:} + H_2O \rightleftharpoons \text{N:} + H^{+} + H_2O.$$

Fig. 6.

En présence d'un excès d'ions OH, leur scission hydrolytique se produit avec la cinétique précédemment décrite ([2]) et le même spectre final est obtenu (*fig.* 1 et 2). Le N-phtaloïl asparagine a des réactions ralenties, en

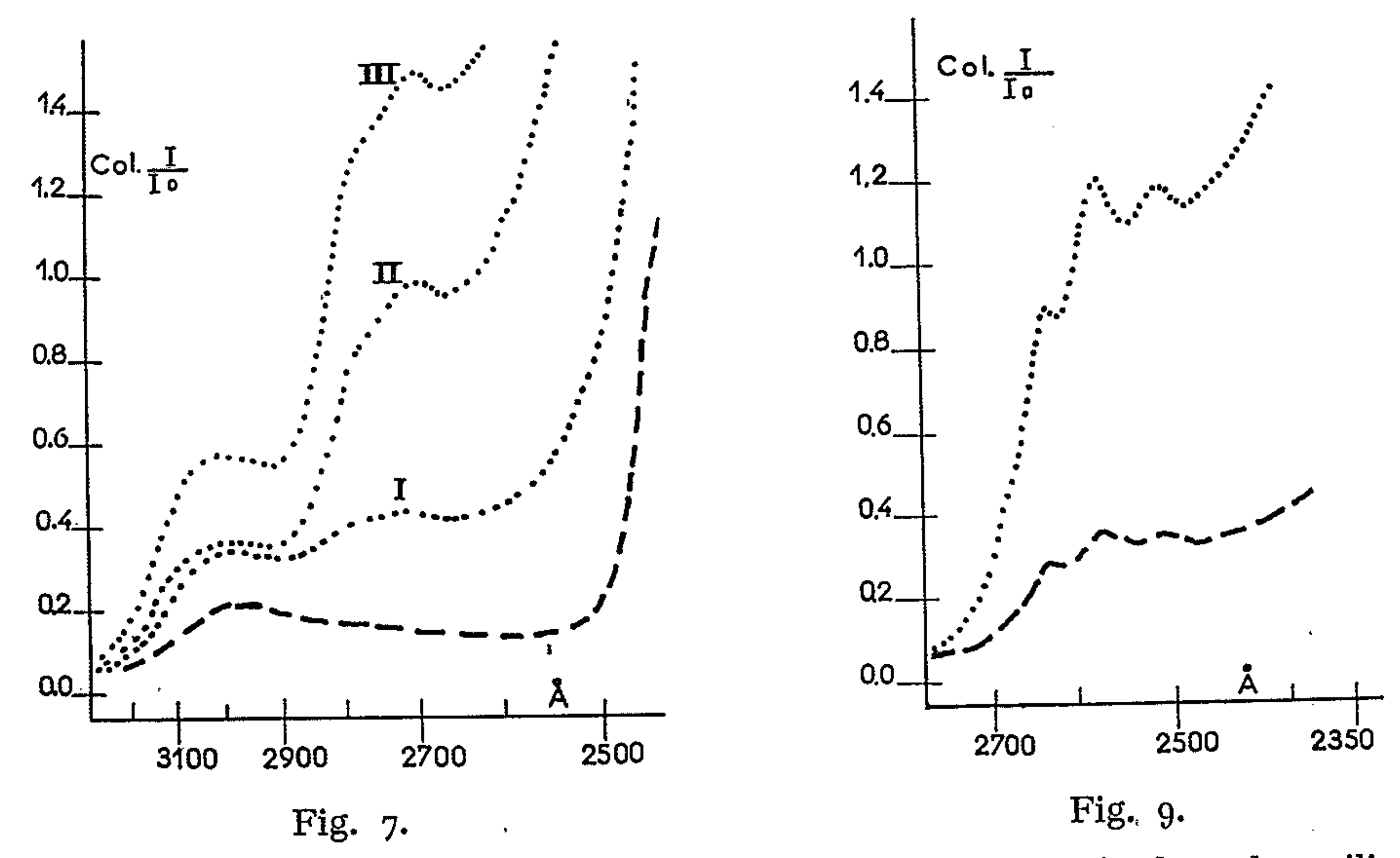


Fig. 7. Fig. 9.

Fig. 7. — Spectres comparés du N.-butyl-phtalimide en excès dans des milieux à pH 9,7. Épaisseur $e = 0{,}5$ cm.

------ Milieu soude. Le pH est immédiatement tombé à 6 et la réaction est interrompue.

.... Milieu Gly. Le pH s'est maintenu et la réaction s'est poursuivie. Spectre I lu après 24 h, spectre II lu après 8 jours, spectre III lu après 10 jours de contact.

Fig. 9. — Spectres comparés du doridéne en excès dans des milieux à ph 9,7 après 48 h de contact. Épaisseur $e = 0{,}5$ cm.

------ Milieu soude.

.... Milieu Gly.

raison des charges de l'ion carboxylate au voisinage du carbonyle et de son effet inducteur électronique.

Les particularités reparaissent en présence d'imidazole. La complexion imidazole-phtalimide se produit donc, lorsque le phtalimide est très diversement substitué (*fig.* 3, 4 et 5).

Opérons maintenant *en présence d'un excès de substrat.* Si on laisse un milieu alcalin se saturer de substrat, la solubilisation s'accomplit au fur et à mesure que la scission se produit et, tandis que les ions OH se fixent sur le carbonyle, le pH s'abaisse.

Le processus est rapide dans un milieu alcalin quelconque mais lent en présence d'imidazole. Considérons l'équilibre (*fig.* 6), dû à la structure particulière de l'imidazole. Lorsque la scission se produit, le pH en s'abaissant déplace l'équilibre vers la gauche, les ions OH reparaissent dans le bain et la réaction se poursuit. Comparons deux solutions, l'une de soude, l'autre d'imidazole amenées au même pH et, introduisons le substrat en excès dans chacune de ces solutions. Dans le cas de la soude, la dissociation, la captation des ions, le chute du pH sont immédiatement

Fig. 8. — Scission hydrolytique du doridéne.

réalisées et la réaction s'interrompt. Dans le cas de l'imidazole, la réaction se poursuit en raison de l'effet tampon et, *si le temps de contact dépasse la vie du complexe* (24 h au moins dans les exemples cités), l'imidazole sera plus hydrolysant que la soude. La figure 7 illustre le butyl-phtalimide. L'exemple est valable pour tous les composés du phtalimide et, *a fortiori*, pour la thalidomide.

C'est sous cet angle que le rôle du second noyau de la thalidomide se précise. En effet, le caractère tampon de l'imidazole est efficace en présence de noyaux glutarimide très diversement substitués (*fig.* 8 et 9). Le phénomène se vérifie également sur le noyau succinimide. Aucune autre particularité spectrale n'apparaît avec ces noyaux, lorsqu'ils sont en présence d'imidazole.

On peut conclure à la complexion de l'imidazole avec les composés du phtalimide les plus divers. L'accrochage résulte vraisemblablement de l'influence du noyau benzène, qui accorde l'état électronique du carbonyle à celui de l'azote basique de l'imidazole. Le noyau glutarimide a des contacts assurés et des échanges facilités par l'effet tampon de l'imidazole.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) S. Champy-Hatem, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1204.

(2) S. Champy-Hatem, *Bull. Acad. nat. Med.*, 148, 1964, p. 301.

(3) D. Misiti, V. Rosnati, G. Bignami F. Bovet-Nitti et D. Bovet, *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 464.

(*Laboratoire de l'Académie Nationale de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les oxydes de cobalt dopés aux ions lithium.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Eugène Levart** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures de polarisation, effectuées en milieu alcalin à 20°C sur des électrodes d'alliage Co-Li, oxydées superficiellement, ont permis de déterminer un domaine de potentiel où la réduction de l'oxygène est possible sans destruction de l'oxyde. Les résultats obtenus montrent l'existence d'un maximum d'activité pour une teneur en lithium voisine de 0,1 at. %. On peut interpréter ces résultats en admettant l'existence d'un contrôle du phénomène par la chimisorption.

Parmi les catalyseurs de réduction électrochimique de l'oxygène en milieu alcalin, les composés cobaltés de type spinelle, intéressants tant en raison de leur activité que de leur facilité d'obtention ont fait déjà l'objet de plusieurs études [(1), (2)]. Il est vraisemblable que la cinétique de réduction de O_2 sur les oxydes soit fonction de leur structure cristalline superficielle.

L'objet de la présente Note est de montrer l'influence des écarts de valence des ions superficiels sur la cinétique de réduction de l'oxygène dans le cas particulier des oxydes de cobalt de type spinelle dont les propriétés relatives à la structure et à la conductibilité ont déjà été établies par ailleurs [(3), (4)].

L'effet de l'incorporation des ions lithium dans les oxydes de métaux de transition a déjà fait l'objet de nombreux travaux [(5), (6)]. A l'intérieur du réseau cristallin les ions lithium se placent en substitution des ions Co^{2+}, tandis qu'en surface ils se placent en position interstitielle. Il en résulte un accroissement de la densité électronique à la surface et de la densité de trous à l'intérieur de l'oxyde.

D'après la théorie électronique de la catalyse, ces effets doivent se traduire par un accroissement de l'activité catalytique (7). Si ces considérations théoriques sont applicables au cas des oxydes de cobalt, on devrait observer des variations d'activité électrochimique pour des électrodes contenant des proportions variables de lithium. Nous avons donc entrepris une étude expérimentale dans le but de vérifier cette prévision.

L'oxyde est formé en couche mince de l'ordre de 0,1 μ d'épaisseur par oxydation thermochimique d'un alliage Co-Li, préalablement préparé et spéculairement poli (8). Pour chaque échantillon, on mesure son potentiel à courant nul dans une solution de KOH, 5 N à 20°C sous atmosphère inerte. Compte tenu du fait que les potentiels (9) caractérisant les différents équilibres du système Co^{II}-Co^{III} à pH 14 : $Co(OH)_3 \rightleftharpoons Co_3O_4$ et $Co_3O_4 \rightleftharpoons Co(OH)_2$, sont tous voisins de $E_h = +200$ mV, seuls ont été retenus les échantillons présentant cette valeur du potentiel (d'ailleurs indépendante de la pression partielle d'oxygène). En revanche, pour les

échantillons éliminés, le potentiel à courant nul était moins positif et variait avec la pression d'oxygène, ce qui montre que les électrodes retenues ne présentaient pas un potentiel mixte mais au contraire que leur tension était celle d'un système réversible.

L'électrode étudiée, constituée par un disque de 1 cm de diamètre, était montée sur un axe tournant à la vitesse de 120 t/mn, assurant des conditions d'apport non limitatives. Aucune augmentation de courant n'était en effet observée par accroissement de cette vitesse de rotation. Pour assurer une concentration d'oxygène constante sur la surface, la saturation de la solution par l'oxygène se faisait dans un compartiment annexe, une circulation d'électrolyte étant pratiquée entre les deux compartiments.

Des essais préliminaires de polarisation sous atmosphère inerte ont été effectués. Ils avaient pour but de déterminer le domaine de potentiel où la réduction de l'oxygène sans destruction de l'oxyde superficiel est possible. Afin d'éviter des surtensions excessives, les mesures électrochimiques ont été effectuées en régime potentiostatique stationnaire. Dans tous les cas, après application d'une polarisation cathodique, le courant observé reste pratiquement constant pendant quelques minutes, puis s'annule brusquement et peut même s'inverser pour des polarisations supérieures à une certaine valeur critique qui correspond au début de destruction de l'oxyde.

Après coupure du courant, pour des polarisations plus faibles que la polarisation critique, la tension de l'électrode reste à la valeur qui lui a été imposée. Dans le cas contraire, elle continue à évoluer vers les valeurs plus négatives pour se stabiliser vers $E_h = -850$ mV. La valeur du potentiel critique est fonction de la teneur en lithium des échantillons (tableau I).

TABLEAU I.

Teneur en lithium (at. %)	Potentiel critique (V).	Temps de retour à l'équilibre.
0	−0,8	2 h
0,15	−0,6	10 mn
0,3	−0,5	4 h
1,6	−0,3	> 24 h

Pour les échantillons ayant subi une polarisation sous argon et maintenus en circuit ouvert, l'introduction de l'oxygène dans la solution produit le retour du potentiel à sa valeur d'équilibre $E_h = +200$ mV, à condition que les polarisations sous atmosphère inerte aient été inférieures à la valeur critique définie ci-dessus.

Le temps mis pour atteindre l'équilibre dépend de la teneur en lithium des échantillons (tableau I). Lorsque la teneur en lithium devient nettement supérieure à 0,3 at. %, le courant observé en régime potentiostatique tombe brusquement à 0 après quelques minutes. En revanche, pour les échantillons d'une teneur en lithium inférieure à 0,3 at. %, un courant

permanent dépendant de la teneur en lithium est observé, les courbes courant-tension étant représentées sur la figure 1. Initialement, une faible polarisation ne produit aucun courant appréciable. Après ce domaine d'inactivité, pour des tensions plus élevées, on distingue une partie linéaire, suivie d'une partie non linéaire. Sur les échantillons exempts de lithium la partie non linéaire se termine par un palier de 30 $\mu A/cm^2$ environ. L'évaluation de la résistance de l'oxyde montre que la polarisation due à la chute ohmique reste dans tous les cas négligeable.

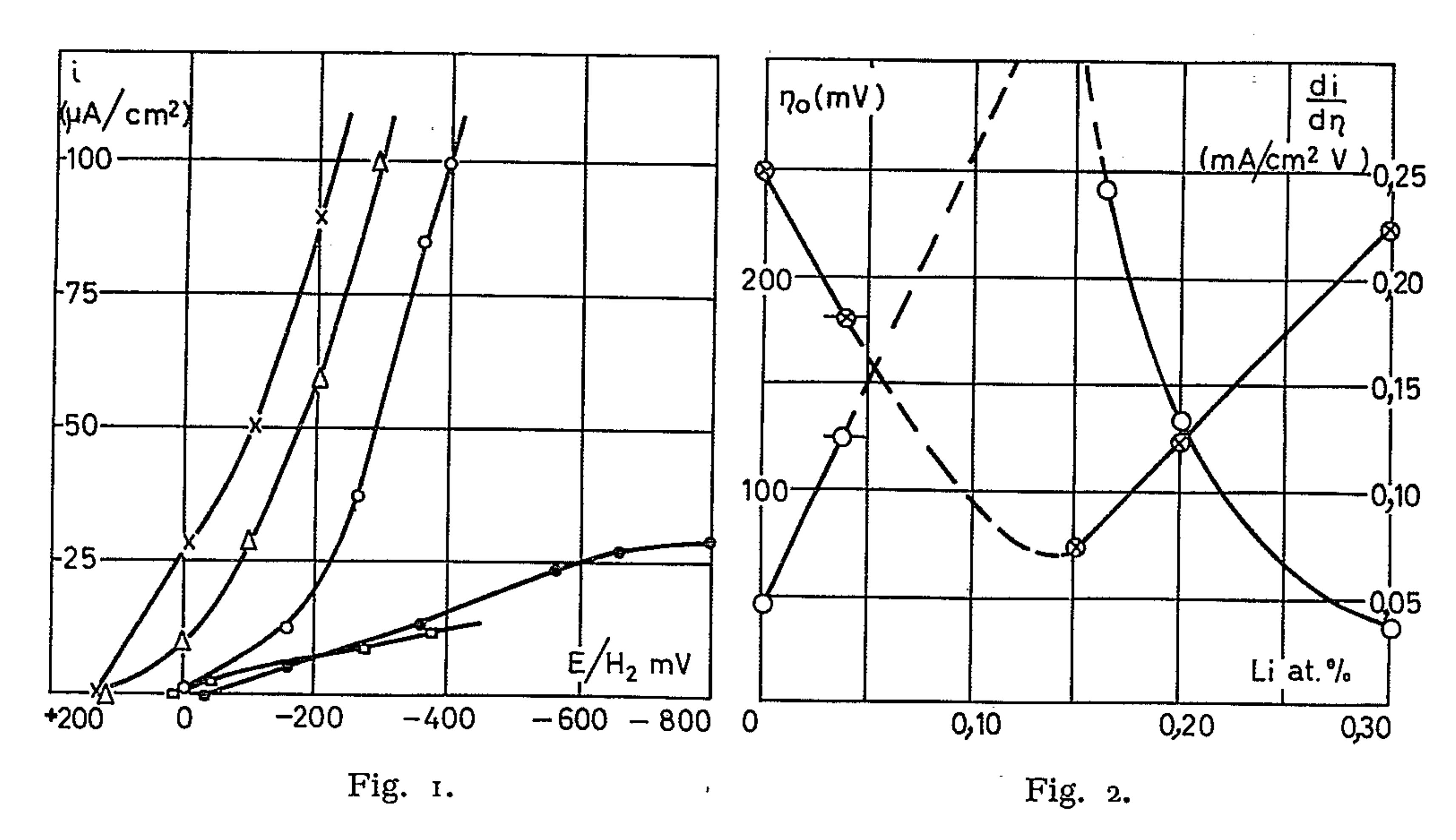


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes courant-tension de la réduction de O_2 sous 1 atm dans KOH, 5N à 20°C : (●) cobalt pur; (○) 0,04 at. % de lithium; (×) 0,15 at. % de lithium; (△) 0,2 at. % de lithium; (□) 0,3 at. % de lithium.

Fig. 2. — Variations de la surtension minimale, η_0 (⊗) et de l'activité, $di/d\eta$ (○) en fonction de la teneur en lithium.

L'extrapolation de la partie rectiligne à $i = 0$ permet de définir une valeur de surtension η_0, surtension minimale produisant un courant appréciable. η_0 ainsi que la pente de la partie linéaire de $i = f(\eta)$ sont fonctions de la teneur en lithium des échantillons et définissent l'activité de l'électrode (*fig.* 2). Lorsque la teneur en lithium augmente de 0 à 0,15 at. %, η_0 décroît de 240 à 70 mV tandis que $di/d\eta$ croît de 40 à 240 $\mu A.cm^{-2}.V^{-1}$; η_0 est d'autant plus faible que la pente de la partie linéaire est plus élevée. A polarisation constante un maximum d'activité est observé pour des échantillons dont la teneur globale en lithium est voisine de 0,1 at. %, l'activité devenant à nouveau très faible lorsque la teneur en lithium devient supérieure à 0,3 at. %.

En conclusion, l'existence d'un courant limite, indépendant de l'agitation observable sur les échantillons exempts de lithium, ainsi que l'effet de l'adjonction du lithium indiquent la présence d'un processus limitatif

constitué par l'apport de charges à l'intérieur de l'oxyde. Ce palier ne peut être observé sur les échantillons contenant du lithium, la destruction de l'oxyde intervenant avant qu'il ne soit atteint.

Tout se passe comme si une activation résultait de la présence simultanée d'électrons, de trous et d'oxygène libre sur les sites réactionnels. L'effet de la polarisation étant d'augmenter la densité électronique superficielle et de diminuer le flux de trous vers la surface, le palier observé sur le cobalt pur correspondrait à un contrôle par l'apport des trous. L'effet d'adjonction de faibles quantités d'ions lithium étant d'augmenter simultanément la densité superficielle des deux types de porteurs, il en résulte une augmentation de l'activité électronique. Au contraire, pour les fortes teneurs en lithium (7), cet effet peut être masqué par la diminution de la fraction d'oxygène adsorbée réversiblement en faveur de la fraction fortement chimisorbée.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) W. Mitchell, *Fuel Cells*, Academic Press, New York, 1963, p. 112-114.

(2) G. Bianchi, F. Massa et T. Mussini, Rapport Astia n° 278.690.

(3) P. Cossee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1089; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 1958, p. 483.

(4) G. H. Jonker et S. Van Houten, *Semiconducting Properties of Transition Metal Oxides*, in *Halbleiterprobleme*, VI, F. Sauter, Vieweg, Braunschweig, 1961, p. 118.

(5) R. R. Heikes et W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 582; *J. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 1.

(6) E. H. Enikeev, L. J. Margolis et S. Z. Roguinsky, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 134, 1960, p. 807.

(7) Th. Wolkenstein, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1961, p. 55-56.

(8) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart, G. Peslerbe et M. Savy, *Mémoires Sc. Rev. Métallurgie* (à paraître, 1965).

(9) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 325.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de complexes, à partir du pentafluorure d'uranium et du monofluorure d'argent.* Note (*) de MM. **Roland Bougon** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Par réaction du monofluorure d'argent avec le pentafluorure d'uranium en milieu anhydre, il a été possible d'identifier des phases cristallines nouvelles pour les produits de réaction; ceux-ci correspondent aux formules globales $AgUF_6$ et Ag_3UF_8. D'autres phases cristallines nouvelles ont été observées lorsque le monofluorure de thallium remplace le monofluorure d'argent dans un même type de réaction.

1. Méthode de préparation. — AgF et βUF_5 finement broyés sont mélangés intimement puis chauffés à 350-400°C pendant 8 jours. C'est la méthode utilisée par R. A. Penneman et coll. [1] pour obtenir les complexes de l'uranium (V) correspondant à d'autres fluorures.

2. Produits de la réaction du monofluorure d'argent avec le pentafluorure d'uranium. — 1. *Composition initiale* $AgF/UF_5 = 1$. — Résultats de l'analyse chimique après réaction :

Tableau I.

	F %.	U %.	Ag %.
Trouvé	24,2 ± 0,8	51,5 ± 0,6	22,5 ± 1
Théorique pour $AgUF_6$	24,8	51,7	23,5

Le diagramme de Debye-Scherrer obtenu est caractéristique d'une structure du type quadratique, ayant les paramètres $a = 5{,}42$ Å, $c = 7{,}95$ Å. L'étude de la structure cristalline de ce composé a permis d'identifier la série qui lui est isostructurale [2].

Le spectre d'absorption infrarouge présente une large bande dont le maximum est à 510 cm^{-1}, et dans le proche infrarouge une bande étroite centrée sur 6 900 cm^{-1}.

Le rapport U_{IV}/U_{total} égal à 51,7 ± 1,2 %, déterminé pour ce produit est caractéristique de U (V).

2° *Composition initiale* $AgF/UF_5 = 3$. — Résultats de l'analyse chimique après réaction :

Tableau II.

	F %.	U %.	Ag %.
Trouvé	21,5 ± 1,0	33,6 ± 1,0	45,2 ± 2,0
Théorique pour Ag_3UF_8	21,3	33,4	45,3

Le diagramme de poudre est celui d'un cubique légèrement déformé dont le paramètre serait $a = 4{,}36$ Å.

Le spectre d'absorption infrarouge présente une bande intense à 858 cm^{-1}.

Le rapport U_{IV}/U_{total}, de 50,9 ± 1,2 % est toujours caractéristique de l'uranium à la valence V.

3° *Composition initiale* $AgF/UF_5 = 2$. — Le diagramme de poudre se présente comme une superposition de raies correspondant aux diagrammes des produits préparés selon les propositions initiales 1/1 et 3/1.

D'autre part, le spectre d'absorption présente les bandes observées dans ces composés et l'uranium s'y trouve à la valence (V) : $U_{IV}/U_{total} = 50,5 \pm 1,2$ %.

4° *Composition initiale* $AgF/UF_5 = 4$. — On retrouve dans le diagramme de Debye et Scherrer les raies trouvées pour Ag_3UF_8 superposées à d'autres non identifiées. La bande d'absorption à 858 cm^{-1} est observée.

Il semble donc que les éventuels composés Ag_2UF_7 et Ag_4UF_9 ne puissent se former dans les conditions utilisées.

3. Produits de la réaction du monofluorure de thallium avec le pentafluorure d'uranium. — La même méthode de réaction a été utilisée en remplaçant AgF par TlF. Il a été possible de mettre en évidence de nouvelles phases cristallines laissant supposer un domaine de composition autour de certaines proportions Tl/U.

Les principales observations sont mentionnées dans le tableau III. La pentavalence de l'uranium est moins bien caractérisée que dans le cas des composés de l'argent : les analyses chimiques indiquent une faible proportion, encore peu significative d'uranium IV.

Tableau III.

$\frac{TlF}{UF_5}$ initial.	Aspect du diagramme de Debye-Scherrer obtenu (paramètres donnés en Å).	Position des bandes observées dans le spectre d'absorption Infrarouge (cm^{-1}).
	Orthorombique :	
0,9	$a = 5,96_6$, $b = 5,77_4$, $c = 4,00_1$	6936; 498; 441
1	Rhomboédrique	de 850 à 950
2	Identique à 1 + 3	835
3	Cubique centré, $a = 4,75$	840
3,5	» » , $a = 4,73$	835
4	» » , $a = 4,70$	840
4,5	» » , $a = 4,69$	835

Cette étude a été réalisée avec la participation de M. J. Isabey pour les préparations, Mme C. Makram pour les analyses et Mme P. Charpin pour les diagrammes de diffraction des rayons X.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) R. A. Penneman, G. D. Sturgeon et L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 126.
(2) P. Charpin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1914.

(*C. E. A., Service de Documentation,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de cyclopropanecarbonitriles*. Note (*) de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier**, Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et Mlle **Tekla Strzalko**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action du cyanure de sodium sur le bis-tosylate et le bis-mésylate du phénoxyméthyl-2 méthyl-2 propanediol-1.3, dans le diméthylformamide, on obtient, à côté du glutaronitrile attendu, une proportion importante de cyclopropane carbonitriles stéréoisomères.

Nous avons décrit récemment (1) la préparation d'aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (I). Dans cette Note, nous étudierons l'action du cyanure de sodium sur le bis-méthanesulfonate (II, R = $-CH_3$) et sur le bistosylate (II, R = $-C_6H_4-CH_3$ *p*.) du phénoxyméthyl-2 méthyl-2 propanediol-1.3 dans le diméthylformamide.

$$\underset{(I)}{(ArOCH_2)(CH_3)C(CH_2OH)_2} \qquad \underset{(II)}{(C_6H_5OCH_2)(CH_3)C(CH_2OSO_2R)_2}$$

L'action du cyanure de sodium sur les sulfonates de propanediols-1.3 disubstitués en -2.2, en différents milieux organiques, a déjà fait l'objet de quelques travaux [(2) à (6)]. Selon les cas (nature du substituant, nature du milieu, etc.), on obtient le glutaronitrile (III), le dialcoylcyclopropane carbonitrile (IV) ou un mélange de l'un et de l'autre.

$$\underset{(III)}{RR'C(CH_2CN)_2} \qquad \underset{(IV)}{RR'C<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH-CN\end{matrix}}$$

Si l'on fait réagir pendant 30 h à 100°, dans le diméthylformamide aqueux, quatre molécules de cyanure de sodium sur une molécule de bis-sulfonate (II, R = $-CH_3$ ou $-C_6H_4-CH_3$ *p*.), on obtient dans les deux cas un produit brut dont le spectre R. M. N. correspond à un mélange de deux cyclopropanecarbonitriles stéréoisomères (V *a* et *b*), accompagnés de phénoxyméthyl-3 méthyl-3 glutaronitrile (VI) dans le rapport approximatif 70/30. Pour (II, R = $-CH_3$), on retrouve également une partie de la matière première.

$C_6H_5OCH_2$, CH_3, CN (Va) — $C_6H_5OCH_2$, CN, CH_3 (Vb) — $(C_6H_5OCH_2)(CH_3)C(CH_2CN)_2$ (VI)

Le produit brut dont nous n'avons pu séparer les différents constituants (distillation, cristallisation, chromatographie sur colonne, en couche mince ou gazeuse) a été repris par de la potasse hydroalcoolique à 5 % et

porté 8 h au reflux. Par recristallisations fractionnées dans le benzène de la partie insoluble en milieu alcalin aqueux, on sépare et purifie deux cyclopropane carboxamides stéréoisomères (VII *a* et *b*) (F 169 et 115°) dont la pureté a été contrôlée par R. M. N.

Par acidification de la phase aqueuse, on précipite l'acide phénoxyméthyl-3 méthyl-3 glutaramique (VIII) mélangé d'un peu d'acide cyclopropane carboxylique (IX *a*).

$C_6H_5OCH_2$, CH_3, $CONH_2$ (VIIa) — $C_6H_5OCH_2$, CH_3, $CONH_2$ (VIIb) — $C_6H_5OCH_2$, CH_2CONH_2, C, CH_3, CH_2COOH (VIII)

Chaque amide (VII), traité par $POCl_3$ dans la pyridine selon Delaby [7], conduit à deux nitriles stéréoisomères (V *a* et *b*) différents en R. M. N. : le premier solide (F 42°) et le second huileux.

L'hydrolyse alcaline dans l'éthylène glycol de l'amide F 169° donne un acide F 102° (PM mesuré par potentiométrie, 207; théorie, 206) qui est un stéréoisomère pur en R. M. N.

Dans les mêmes conditions, l'amide F 115° donne un mélange de deux acides dont l'un (30 % environ) correspond à l'acide F 102°. Ceux-ci sont infractionnables par cristallisation ou par chromatographie en couche mince. Nous avons toutefois pu en séparer les esters méthyliques purs par chromatographie en phase vapeur.

Les composés à points de fusion élevés sont les plus stables : ils ont vraisemblablement les deux groupements les plus encombrants en position *trans*. On peut donc assigner la configuration (IX *a*) à l'acide F 102° et, par conséquent, (VII *a*) à l'amide F 169° et (V *a*) au nitrile F 42°.

$C_6H_5OCH_2$, CH_3, COOH (IXa) — $C_6H_5OCH_2$, CH_3, COOH (IXb)

Ces configurations ont pu être confirmées par voie chimique et par R. M. N.

Conclusions. — La réaction de NaCN sur les sulfonates (II) dans le diméthylformamide s'effectue selon deux mécanismes compétitifs.

Dans un premier temps, il se forme le mononitrile (X) qui peut évoluer différemment :

a. On observe une attaque nucléophile de l'anion CN^- sur le carbone porteur de la fonction ester sulfonique. On obtient ainsi le glutaronitrile (VI);

b. L'anion CN^-, base forte dans le D. M. F. ([8]) arrache un proton en α de la fonction attractrice d'électrons. Le carbanion formé attaque alors le carbone porteur de l'ester sulfonique et provoque la cyclisation ([9]).

$$\begin{matrix} C_6H_5OCH_2 & & CH_2CN \\ & C & \\ CH_3 & & CH_2OSO_2R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5OCH_2 & & \overset{\ominus}{C}H\ CN \\ & C & \downarrow \\ CH_3 & & CH_2 \curvearrowright OSO_2R \end{matrix}$$

(X)

La réaction n'est pas stéréospécifique. Toutefois, d'après les rendements et les spectres R. M. N., la quantité de dérivé, où CN et $C_6H_5OCH_2$ sont en position *trans* est la plus importante.

Le tosylate et le mésylate donnent la même proportion des différents composés. Le premier réagit toutefois plus vite que le second, phénomène déjà observé pour d'autres types de réactions.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) J. Seyden-Penne et A. M. Somny, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 713.

([2]) M. Hikakura et coll., *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3061; M. S. Newman et R. M. Wise, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 450; R. G. Wilkinson, T. L. Fields et J. H. Boothe, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 637.

([3]) B. Chamboux, Y. Étienne et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 313; 255, 1962, p. 536.

([4]) H. Najer, R. Giudicelli et J. Sette, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 2572.

([5]) P. Cornand et F. Govaert, *Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap Belg.*, Kl. Wetenschap, 16, n° 8, 1954; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 4109.

([6]) L. M. Rice, M. E. Freed et C. H. Grogan, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2637.

([7]) R. Delaby, G. Tsatsas et X. Lusinchi, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2644; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 409.

([8]) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 175.

([9]) M. et S. Julia et coll., *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4003; *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 304 et 1964, p. 1476.

(*Institut de Pharmacologie,*
Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.,
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de la transposition d'un alcool α-cyclopropanique en cyclobutanol.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Rémy Guégan, Yves Noël** et **Tchen Song-Yu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le (méthyl-1′ cyclopropyl)-1 éthanol (I) donne sous l'action d'acides le méthyl-3 pentène-3 ol-1 *trans* (II *c*) et le diméthyl-1.2 cyclobutanol *cis* (IV) pratiquement homogènes stériquement.

La réduction de la méthyl-méthyl-1 cyclopropyl-cétone ([1]) par le borohydrure de potassium ([2]) ou l'hydrure de lithium et aluminium, Rdt 80 %, conduit au (méthyl-1′ cyclopropyl)-1 éthanol (I) attendu ([2]), É 133°, n_D^{19} 1,435, $C_6H_{12}O$; phényluréthane F 78°, $C_{13}H_{17}O_2N$; α-naphtyluréthane F 103°, $C_{17}H_{19}O_2N$; mais dans certaines conditions (si l'hydrolyse est effectuée avec un acide trop concentré ou le contact trop long) on n'isole pas (I).

La présente Note a pour objet l'étude du traitement de l'alcool α-cyclopropanique (I) par les acides.

Nous avons d'abord traité (I) suivant une technique que nous avons déjà décrite [([1]), ([3]), ([4])] : (I), agité à 10° avec de l'acide bromhydrique à 48 % donne [formules (II) et (III)] un mélange de bromures (Rdt 70 %) qu'on transforme en acétates (70 %) puis en alcools (70 %). Une distillation soignée permet de séparer deux fractions.

La première (30 % du mélange), É 130-132°, n_D^{20} 1,437, est constituée pratiquement de diméthyl-1.2 cyclobutanol *cis* (IV) : même spectre infrarouge, même phényluréthane F 110° qu'un échantillon authentique (*voir* plus loin).

La deuxième fraction (70 %), É 148-150°, n_D^{20} 1,446, est constituée essentiellement de méthyl-3 pentène-3 ol-1 *trans* (II *c*) (accompagné d'un peu de *cis* d'après le spectre infrarouge). L'α-naphtyluréthane fond à 80° seul ou mélangé à l'authentique ([5]). Mrs R. H. Cornforth a bien voulu faire cette comparaison.

Nous avons ensuite traité l'alcool (I) selon la technique de J. D. Roberts ([6]) : par action de l'acide chlorhydrique à 4 % à reflux nous avons obtenu (45 %) un mélange É 127-132° de diméthyl-1.2 cyclobutanols : 90 % de (IV, *cis*) et 10 % de (V, *trans*), identifiés [chromatographie en phase gazeuse, *p*-(phényl-azo) benzoates] avec des échantillons authentiques.

Ces échantillons authentiques des isomères *cis* et *trans* du diméthyl-1.2 cyclobutanol ont été préparés par diverses méthodes.

a. A partir de métyl-2 cyclobutanone.

On fixe HBr sur le méthylène cyclobutane et débromhydrate le produit obtenu en méthyl-1 cyclobutène [7]; un produit plus pur est obtenu selon Friedman et Shechter [8] par décomposition de la tosylhydrazone de la méthyl-cyclopropyl-cétone [réaction de Bamford et Stevens [9]].

Le méthyl-1 cyclobutène est hydroboré en méthyl-2 cyclobutanol [10], α-naphtyluréthane F 122°, $C_{16}H_{17}O_2N$. Cet alcool est ensuite oxydé par CrO_3 dans la pyridine en méthyl-2 cyclobutanone, Rdt 60 %, DNPH F 118°, SC F 192°, en accord avec la littérature [11].

```
        OH
        |
H2C   CH—CH3        X—CH2   CH—CH3        H2C—CH~~CH3
 |\   |              |       ||            |    |
H2C—C——CH3          H2C———C——CH3          H2C—C———CH3
                                                 |
                                                 X
   (I)                  (II)                   (III)
```

(a) X = Br
(b) X = AcO
(c) X = HO

```
H2C—CH—CH3              H2C—CH—CH3
 |   |                   |   |
H2C—C——CH3              H2C—C——CH3
    |                        |
    OH                       CH3
  cis, (IV)               trans, (V)

H2C—C—CH3      H2C—CH—CH3        H2C—C—CH3
 |  ||     →    |   |        →    |  |        →  (IV) + (V)
H2C—CH         H2C—CH            H2C—C
                    |                ||
                    OH               O

                                 H2C—C—CH3
                                  |  ||        →  (IV) + (V)
                                 H2C—C—CH3

                                H2C—CH2—CH3
                                 |             →  (IV) + (V)
                                H2C—C——CH3
                                    ||
                                    O
```

La réaction de Grignard de l'iodure de méthyl-magnésium sur cette cyclobutanone a donné (70 %) un mélange É 115-118° des deux alcools (IV) et (V) dans les proportions 15-85 %, le moins abondant étant probablement, d'après la réaction de formation, l'isomère *cis*.

b. La réaction de Bamford-Stevens sur la tosylhydrazone de la méthyl-méthyl-1 cyclopropyl-cétone, F 139°, $C_{13}H_{18}O_2N_2S$, a donné (55 %) un produit É 68°, n_D^{19} 1,424, homogène à la chromatographie en phase gazeuse, et dont le spectre de résonance magnétique nucléaire est identique à celui décrit par Srinivasan [12] pour le diméthyl-1.2 cyclobutène (provenant de l'irradiation du diméthyl-butadiène).

Son hydroboration a fourni (35 %) un mélange É 127-133° des alcools (IV) et (V) dans les proportions 90-10 %, l'isomère de loin prépondérant étant ici certainement *cis* d'après la stéréochimie habituelle de l'hydroboration [13]

c. Enfin l'irradiation de l'hexanone-2 dans le cyclohexane [méthode d'Yang [14]] a donné d'une façon très simple bien qu'avec un faible rendement un mélange É 123-124° des deux mêmes alcools (IV) et (V) dans les proportions 35-65 %.

Les *p*-(phényl-azo) benzoates de (IV), F 62°, et (V), F 61°, $C_{19}H_{20}O_2N_2$, ont pu être séparés par chromatographie, et leur mélange montre une dépression du point de fusion. Nous avons également isolé à l'état cristallisé la phényluréthane de (IV), F 110°.

La stéréosélectivité observée dans le passage de (I) à (II) rappelle le comportement d'autres alcools cyclopropaniques secondaires [[2], [3], [4]]. Il est intéressant de constater qu'on observe ici une stéréosélectivité comparable dans le passage aux cyclobutanols isomères.

La configuration *cis* du produit principal peut être interprétée comme celle de la double liaison des alcools homoallyliques par une conformation privilégiée de la molécule au départ [4] (liaison carbone-hydroxyle antiparallèle au côté du cycle qui va s'ouvrir) ou par une conformation privilégiée du carbocation intermédiaire.

La discussion détaillée des deux modes d'isomérisation sera présentée dans le Mémoire complet.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. Julia, S. Julia et Y. Noël, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1708.
(2) M. Julia, S. Julia, T. Song-Yu et C. Neuville, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1381.
(3) M. Julia, S. Julia et R. Guegan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1072.
(4) M. Julia, S. Julia et T. Song-Yu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1849.
(5) R. H. Cornforth, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 4052.
(6) M. C. Caserio, W. H. Graham et J. D. Roberts, *Tetrahedron*, 11, 1960, p. 171.
(7) W. Shand, V. Schomaker et J. R. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 636.
(8) L. Friedman et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1002.
(9) W. R. Bamford et T. S. Stevens, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 4735.
(10) E. Gil-Av et J. Shabtai, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 261.
(11) J. M. Conia et J. Gore, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 735.
(12) R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4141.
(13) H. C. Brown, *Hydroboration*, Benjamin, New-York, 1962, p. 123.
(14) N. C. Yang et D. D. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2913.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e
et *École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation stérique de l'époxydation en série stérolique.* Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Bernard Labeeuw**, transmise par M. Max Mousseron.

Comme il a été montré en série octalinique [(1), (2)], pour l'épicholestérol et l'éthylène cétal de l'épiandrosténolone (3), l'époxydation d'un alcool insaturé non allylique dont la fonction hydroxyle est convenablement orientée se produit de façon prépondérante en *cis* par rapport à l'hydroxyle. La présence de cet hydroxyle produit une accélération de l'époxydation par rapport à l'acétate correspondant. Ce phénomène a été observé pour l'époxydation du 19-hydroxy 5-cholestène 3-éthylène cétal, décrite ici.

Les produits (I), (II), (III) sont préparés afin de pouvoir comparer la vitesse et le cours de leur époxydation en 5.6 en fonction de la substitution C_{19}.

Le 3-éthylène cétal de la 19-hydroxy 4-cholesténone-3 a pu être isolé d'une manière analogue à celle décrite dans la littérature pour l'obtention de la 19-hydroxy 4-androstène 3.17-dione (4). On prépare la chlorhydrine de l'acétate de cholestéryle par action sur celui-ci de l'hypochlorite de calcium dans le mélange éther-acide acétique-eau, à température ambiante. Le tétracétate de plomb en suspension dans le cyclohexane au reflux pendant 1 h en présence d'iode et de carbonate de calcium, transforme, après un dernier traitement au thiosulfate de sodium, la chlorhydrine précédente en un dérivé tétrahydrofurannique 19.6. Après saponification de l'acétate en 3, l'oxydation chromique dans la pyridine donne la 4-cholesténone-3 correspondante. Par ouverture du pont tétrahydrofurannique par le zinc dans l'acide acétique on obtient la 19-hydroxy 4-cholestène 3-one dont on prépare l'éthylène cétal (I). Le dérivé 19-acétoxy de (I) constitue le produit (II); l'éthylène cétal de la 4-cholesténone-3 représente (III).

La comparaison des vitesses d'époxydation de ces trois produits par l'acide monoperphtalique en solution éthérée et à 25°C montre que :

1° le 5-cholestène 3-éthylène cétal (III) présentant deux liaisons axiales en 3 et en 10, interdisant l'approche du réactif à la fois sur les faces α et β, ne s'époxyde pratiquement pas pendant la période envisagée;

2° le 19-acétoxy 5-cholestène 3-éthylène cétal (II) présentant un encombrement du même type s'époxyde très lentement pour donner un acétate-diol sans doute formé par l'intermédiaire d'un pont acétoxy (3);

3° le 19-hydroxy 5-cholestène 3-éthylène cétal (I) présentant aussi le même encombrement interdisant l'approche du peracide sur les faces α et β, s'époxyde pourtant très rapidement : après 20 mn sa vitesse d'époxydation est dix fois plus grande que celle de l'acétate correspondant (II).

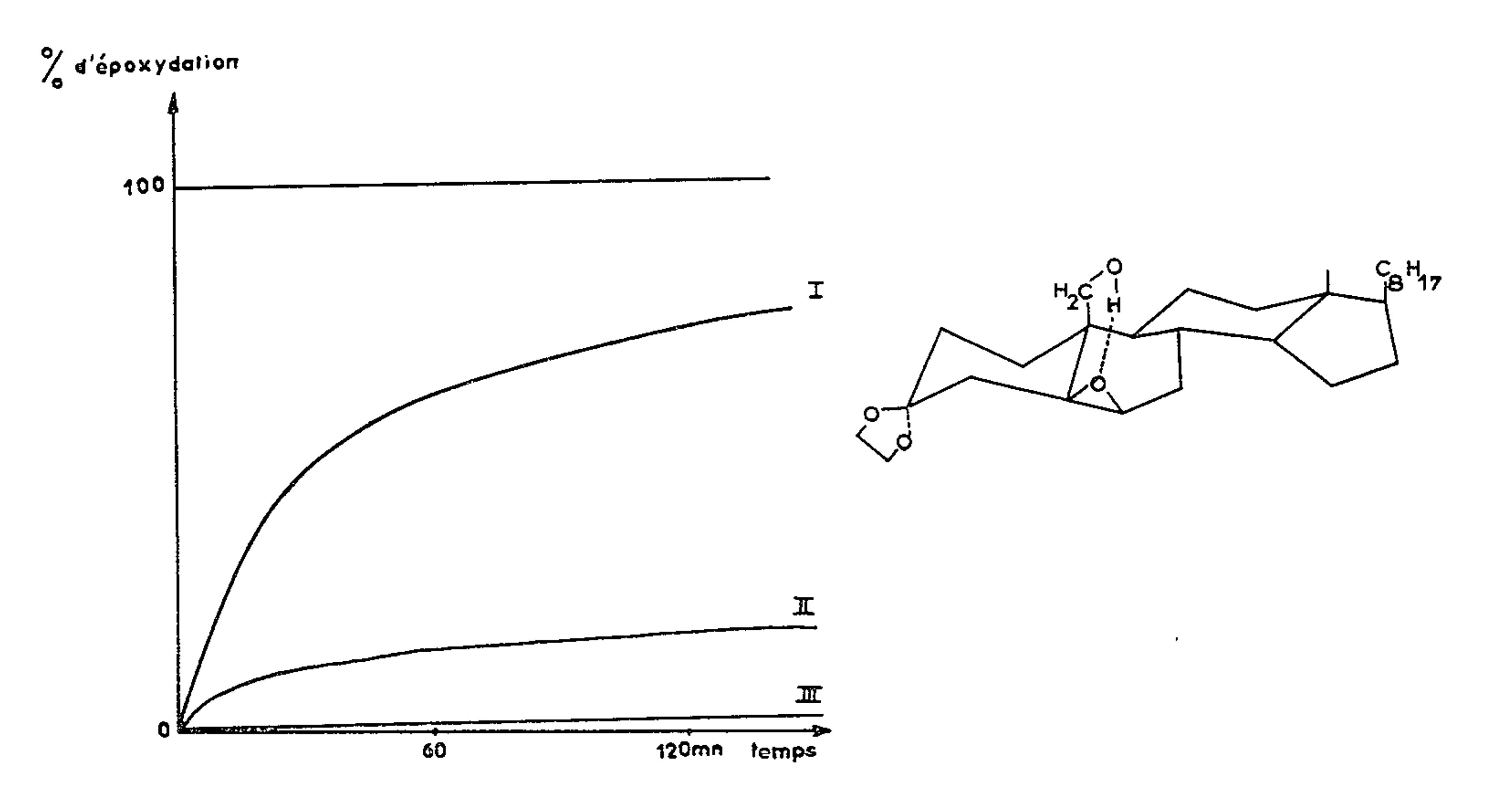
Des accélérations semblables ont été observées par Henbest pour l'époxydation d'alcools allyliques (5) et par Mousseron, Mousseron-Canet, Philippe, Guilleux pour l'époxydation d'alcools non allyliques [(1), (2), (3)].

L'époxyde du 19-hydroxy 5-cholestène 3-éthylène cétal est unique (chromatoplaque R_F 0,51, solvant 30 % méthyléthylcétone 70 % heptane)

et son spectre infrarouge en solution 5.10^{-3} molaire ne présente pas de bande OH libre mais montre à 3 545 cm^{-1} une bande intense, OH lié

intramoléculairement. Il s'agit du 19-hydroxy lié à l'oxygène de l'époxyde en 5.6.

Le spectre infrarouge en solution diluée du 19-hydroxy 5-cholestène 3-éthylène cétal présente aussi, à côté d'une bande OH libre à 3 650 cm^{-1}, une faible bande intramoléculaire à 3 600 cm^{-1} due vraisemblablement à une liaison hydrogène avec les électrons π de la double liaison 5.6.



L'époxyde obtenu est donc bien β. La rapidité de sa formation, malgré la stéréochimie des substituants axiaux 10 β et 3 α montre bien que la nature alcool libre du groupement en 10 β a non pas empêché mais facilité la réaction du peracide; ces faits sont à l'appui du mécanisme que nous avons proposé avec un état de transition où le peracide lié à l'hydrogène de l'hydroxyde libre attaque la double liaison, donnant un époxyde situé du même côté que la fonction alcool, qui permet de comprendre les résultats obtenus.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. MOUSSERON-CANET et G. PHILIPPE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1708.
(2) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et G. PHILIPPE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3705.
(3) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et J. C. GUILLEUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3861.
(4) H. UEBERWASSER, K. HEUSLER, J. KALVODA, C. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 344.
(5) H. B. HENBEST et R. A. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1958.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)

GÉOLOGIE. — *Nouvelle découverte de charnockites et de granulites, à l'Ouest du Cantal, dans le substratum du Massif Central.* Note (*) de MM. **Robert Brousse, Hubert Guérin, Christian Lefèvre** et **Jacques Varet**, présentée par M. Jean Wyart.

Des enclaves de charnockites et de granulites sont signalées dans les laves de l'Ouest du Cantal. Il s'agit d'un type de roche exceptionnellement profond, arraché au substratum cristallophyllien. L'éclatement progressif de ces blocs d'ultragneiss est étudié. Il conduit notamment à l'isolement de cristaux d'hypersthène qui simulent des phénocristaux dans les laves qui les contiennent.

Jusqu'à présent on connaît [(1), (2)] des enclaves de charnockites et de granulites dans les formations volcaniques du Sud (Lodévois) et du Nord (Puy Beaunit) du Massif Central.

Dans ces deux cas, il s'agit de fragments qui, étrangers au magma basaltique, nous révèlent à la manière d'un sondage la nature des roches profondes appartenant au substratum métamorphique. En effet, les ultragneiss de type charnockite et granulite sont jusqu'ici inconnus en affleurements dans la région, où les études de terrain ne signalent, à la base des séries métamorphiques, que des gneiss de la Catazone.

La grande étendue du complexe charnockitique dans le sous-sol du Massif Central pouvait être suspectée, puisque ces roches existent aux deux extrémités Sud et Nord de ce bouclier. Toutefois, la présence de ces charnockites n'avait pas encore été signalée jusqu'ici au centre même du massif bien que les formations volcaniques susceptibles de posséder de telles enclaves soient extrêmement nombreuses (Cantal, Aubrac, Mont-Dore).

Dans la présente Note, nous pouvons combler cette lacune car nous avons découvert de petits fragments (1 cm^2) d'ultragneiss dans un dyke basaltique qui recoupe les formations bréchiques et volcanosédimentaires cantaliennes, dans le ravin du Téron, à proximité de La-Bastide-du-Bois-Noir (commune du Fau).

Plus précisément, nous pouvons distinguer deux groupes principaux d'enclaves.

A. *Des granulites claires à grenat.* — Dans ces roches, des lits blancs quartzofeldspathiques alternent avec des lits riches en grenats. Le quartz se présente à la fois en plaquettes et en grains à contours sinueux. Quant aux plagioclases andésiniques, ils forment des plages subautomorphes et montrent de nombreuses macles de l'albite à bandes interrompues en forme de fuseau. Quelques cristaux globuleux d'orthose, rarement maclés, possèdent les caractéristiques facules d'albite qu'on signale habituellement dans ces sortes de roches. Les rhombododécaèdres de grenat enfin, légèrement teintés en rose, ont un contour accidenté de très nombreux golfes.

Tous ces minéraux, constitutifs des *granulites claires à grenat*, sont plus ou moins affectés par le thermométamorphisme que crée le magma basaltique. Les grenats, en particulier, sont bordés d'une gaine, en apparence homogène, noir verdâtre, qui en réalité correspond à une somme de petits cristallites de spinelle vert [(2), (3)], de magnétite et d'hypersthène de teinte vert bouteille. Parfois, les cristaux de grenat sont totalement pseudomorphosés et, à l'intérieur de leur moule, on ne rencontre plus que des sphérolites, rappelant par leur disposition les kélyphites, dans lesquels prédomine l'hypersthène vert foncé. De plus, le quartz et les feldspaths fondent en un verre vacuolaire légèrement teinté de rose qui, le plus souvent, ceinture chaque cristal de l'agrégat. Il faut signaler enfin que des interréactions entre les enclaves et la lave basaltique se manifestent par des infiltrations de verre brunâtre contenant quelques minuscules cristaux d'augite.

B. *Des charnockites à hypersthène*. — Elles possèdent de rares cristaux de quartz, d'abondantes plages d'andésine et quelques cristaux d'orthose perthitique, mais le minéral le plus caractéristique qu'on y rencontre est l'hypersthène légèrement pléochroïque dans les tons blanchâtres de vert (n_g) et de rose ($n_p — n_m$). Il n'y existe aucun minéral hydroxylé mais l'apport basaltique a déterminé l'instabilité des minéraux ferromagnésiens et ceux-ci sont transformés, soit en amphibole brune ($mn/c = 16$), soit en biotite, soit enfin en clinopyroxène. Ce dernier cas devient la règle pour tous les cristaux d'hypersthène qui, en bordure de l'enclave, sont partout au contact avec la lave encaissante. On trouve alors, autour des grains d'orthopyroxène, une auréole à contour diffus, formée de granules maclés d'augite titanifère mêlés à quelques sections d'olivine. Un peu de verre brunâtre se développe également dans cette couronne. En d'autres cas, les cristaux d'hypersthène sont entourés par une zone continue d'augite, *orientée* sur le pyroxène orthorhombique central. Dans ces derniers édifices complexes, l'augite et l'hypersthène présentent une orientation identique de leurs axes *b* et *c* et le clivage supplémentaire (100) se poursuit d'un pyroxène à l'autre.

S'il existe bien des agrégats polycristallins correspondant aux deux descriptions précédentes il existe aussi, dans la même roche, des agrégats plus petits où, par exemple, l'hypersthène n'est plus entourée que par du quartz et de l'andésine. *Tous les intermédiaires* peuvent d'ailleurs être rencontrés depuis la roche charnockitique jusqu'au cristal isolé d'orthopyroxène. Dans ce dernier cas, l'individu pyroxénique simule un phénocristal alors qu'il ne s'agit en réalité que d'un débris d'enclave (pseudophénocristal). Cette désagrégation des roches profondes, enclavées dans les laves, est d'ailleurs bien connue à propos notamment des nodules de péridotites dont on peut retrouver isolés : l'olivine, l'hypersthène, le diopside chromifère ou la picotite. Au total, les rares intrusions et coulées du Cantal [(4), (5)] contenant de l'hypersthène ne doivent vraisembla-

blement pas posséder ce minéral en tant que constituant primaire mais le tiennent plutôt d'enclaves charnockitiques éclatées.

Il faut enfin ajouter que le dyke étudié possède, à côté des granulites et des charnockites, de nombreuses enclaves de calcaires. Celles-ci présentent à la fois des phénomènes d'endo- et d'exométamorphisme. Les calcaires y sont devenus très cristallins et ils présentent désormais de grandes variations de texture et de coloration. Ils sont entourés d'une écorce de micas fibroradiés jaune clair. Quant au basalte qui est en contact avec les enclaves, il est riche en verre et en éléments allongés en baguettes, d'olivine, d'augite et de wollastonite. Ces blocs calcaires proviennent vraisemblablement de la dislocation des bancs stampiens qui recouvraient autrefois la région.

Une fois encore, les intrusions volcaniques nous apportent donc des renseignements sur la nature profonde du sous-sol. A l'Ouest du Cantal, nous pouvons désormais assurer que celui-ci est formé d'ultragneiss, charnockites et granulites, de gneiss à biotite et sillimanite (en enclaves dans de nombreuses formations voisines) et, enfin, de calcaires lacustres. D'autre part, le rattachement des cristaux isolés d'hypersthène au groupe des pseudophénocristaux fait que désormais, seule la province volcanique ligure (Antibes, Biot, Villeneuve-Loubet, etc.) possède des orthopyroxènes en tant que constituants primaires de ses laves.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) R. Brousse, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 328.
(2) R. Brousse et A. Rudel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 185.
(3) A. Lacroix, *Les enclaves des roches volcaniques*, 1893.
(4) A. Lacroix, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 18, 1890, p. 881.
(5) C. Palm-Lazard, *Bull. Soc. Minér. Crist. Fr.*, 82, 1959, p. 43.

(*Laboratoire de Pétrographie,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Minéralogie des argiles du littoral et des rivières du marais poitevin.* Note (*) de MM. **Robert Lafond** et **Fernand Verger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Outre l'illite et la kaolinite partout abondantes, le massif vendéen et les plaines du Poitou fournissent aux eaux courantes de la vermiculite et plus rarement de la chlorite et des minéraux interstratifiés. Les eaux de la Sèvre niortaise s'enrichissent considérablement en montmorillonite entre Niort et Damvix. L'origine de celle-ci serait difficile à expliquer si l'on n'admettait pas qu'elle puisse dériver de l'interstratifié illite-ammersoïte, constituant essentiel des marnes oxfordiennes du Vanneau. Les sédiments littoraux semblent mimer qualitativement les apports continentaux actuels, mais présentent, outre quelques différences qualitatives, une plus grande homogénéité qui témoigne d'un brassage marin.

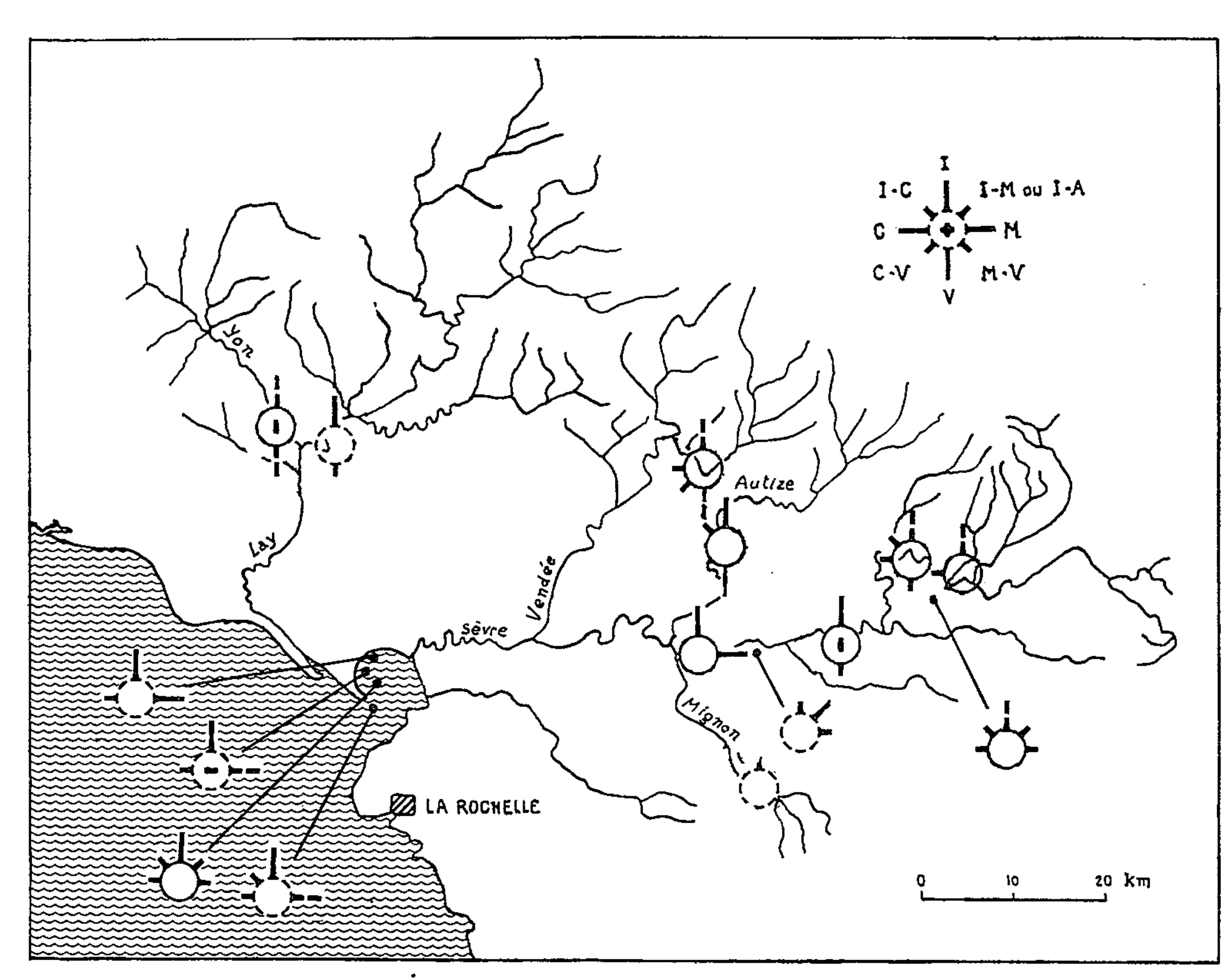
Deux séries de prélèvements ont été effectuées, l'une sur les slikkes et les fonds de l'anse de l'Aiguillon; l'autre dans les eaux et dans les dépôts du lit mineur du Lay, de l'Yon, de la Vendée, de l'Autize, de la Sèvre niortaise et du Mignon; des échantillons complémentaires ont été recueillis dans les marnes oxfordiennes au Vanneau et dans les sols de la plaine de Niort.

La fraction fine de ces échantillons a été extraite par dispersion mécanique, sans traitement chimique; elle a été étudiée aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre C. G. R. Les analyses ont été effectuées sur agrégats orientés formés à partir de suspensions défloculées et dispersées, mais sans adjonction d'aucun ion défloculant. Pour chaque sédiment, les indéterminations ont été levées en utilisant les traitements classiques (éthylène-glycol, chauffage), mais la diagnose des vermiculites et celle des chlorites ont été vérifiées suivant les méthodes préconisées par A. Rivière pour les sédiments et dérivées des techniques des minéralogistes [(1), (2)]. La distinction des vermiculites et des ammersoïtes est fondée sur le comportement des argiles en présence de l'ion ammonium (1). L'examen de spectres non orientés a permis de préciser dans certains cas la cristallinité des kaolinites (3), celle des illites étant étudiée sur les pics à 10 Å (4). Les minéraux interstratifiés sont définis par le comportement de leurs réflexions au cours des traitements précédents suivant les critères définis notamment par C. E. Weaver puis J. Lucas, T. Camez et G. Millot (5). La comparaison de l'aire des pics aux premières réflexions orientées a permis d'estimer les proportions relatives des constituants dans le mélange.

Quel que soit l'échantillon envisagé, les *kaolinites* sont de même type cristallographique : ce sont des kaolinites pM faiblement désordonnées, comme le montrent les spectres Debye-Scherrer; on ne constate jamais de désordre notable suivant l'axe *a*, mais les spectres Debye-Scherrer sont souvent difficiles à interpréter en raison du nombre des minéraux présents dans l'échantillon.

L'importance des réflexions (002) montre que les *illites* sont de type dioctaédrique; l'irrégularité des premières réflexions orientées indique, d'autre part, des minéraux très « ouverts », ce qui souligne leur caractère détritique et leur origine lointaine.

Les *montmorillonites* ont été définies seulement par la modification de l'écart réticulaire basal en présence d'éthylène-glycol, dans le cas des minéraux en traces; dans les échantillons plus riches, la diagnose a été



Localisation des échantillons et résultats des analyses. Les circonférences représentent la kaolinite, les rayons externes, les argiles mentionnées dans le schéma en haut et à droite de la figure; les rayons internes indiquent verticalement l'interstratifié illite-vermiculite et horizontalement l'interstratifié chlorite-montmorillonite. La circonférence de la kaolinite est discontinue si celle-ci est assez abondante, continue si elle est très abondante. Tous les rayons peuvent présenter trois valeurs : petit tiret unique, double petit tiret, grand tiret, correspondant à des quantités croissantes de l'argile représentée, respectivement : peu, assez, très abondante (A, ammersoïte; C, chlorite; I, illite; M, montmorillonite; V, vermiculite).

vérifiée par NH_4Cl et KCl. Les réflexions des minéraux montmorillonitiques sont toujours très diffuses et larges, traduisant la basse cristallinité du minéral. Les montmorillonites sont le plus souvent accompagnées d'édifices interstratifiés irréguliers, difficilement déterminables lorsqu'ils sont en traces et appartenant d'ailleurs à plusieurs types; le type illite-montmorillonite est le plus fréquent.

Dans les marnes oxfordiennes, on rencontre un minéral bien cristallisé dont le comportement diffère de celui des montmorillonites vraies; on peut le rapprocher d'une *illite gonflante* et particulièrement de l'*ammersoïte* de Van der Marel [1], bien qu'il soit engagé dans un édifice interstratifié régulier illite-ammersoïte. L'écart réticulaire basal du minéral varie suivant les traitements comme l'indique le tableau suivant (écarts exprimés en angströms) :

	Brut.	Etylène-glycol.	KCL.	NH_4CL.	HCL.
Illite	10	10	10	10	10
Ammersoïte	12,5	17,0	10	12,80	9,9
Illite-ammersoïte	11,75	15,80	10,10	11,80	10

Des minéraux du type ammersoïte ont déjà été signalés par A. Poisson en Normandie, au même niveau stratigraphique [6].

Les *chlorites* n'existent que sous forme de traces; il est difficile de préciser si elles ont un caractère détritique. Elles sont souvent interstratifiées avec l'illite ou la vermiculite.

En accord avec les idées couramment admises en sédimentologie, et exposées notamment par Millot [7], les *vermiculites* sont définies ici uniquement par leurs caractères röntgenographiques, en particulier par la rétraction de l'écart réticulaire basal sous l'action de la chaleur; la diagnose n'a cependant été maintenue que lorsque l'écart du minéral a été ramené vers 10 Å par KCl, ce qui permet d'éviter la confusion entre vermiculites et chlorites ferrugineuses instables à la chaleur.

Les proportions relatives des minéraux précédents dans les échantillons étudiés sont très variables et les résultats de nos mesures sont résumés sur la figure.

Les cours d'eau provenant du massif vendéen ont actuellement le débit spécifique solide le plus abondant. Ils charrient surtout des illites, des kaolinites, accessoirement de la vermiculite et des minéraux interstratifiés peu nombreux, mais jamais de montmorillonite. Ce dernier minéral n'apparaît qu'à l'état de traces dans les sols de la plaine de Niort. La Sèvre niortaise s'enrichit brusquement en montmorillonite entre Niort et Damvix. Pour expliquer cet enrichissement considérable dans cette situation géographique, on peut penser que les marnes oxfordiennes du Vanneau fournissent du matériel à la Sèvre. Ces marnes contiennent, outre un peu de montmorillonite, beaucoup d'interstratifié illite-ammersoïte. La transformation rapide de cet interstratifié pourrait être à l'origine des montmorillonites de la Sèvre niortaise à l'aval du Vanneau. Le comportement expérimental des ammersoïtes montre en effet que leur réseau est très voisin de celui des montmorillonites, quoique tendant vers celui des illites; la transformation en montmorillonite vraie constituerait donc une dégradation du minéral jurassique dans le domaine superficiel.

En général, comme l'ont constaté R. Fridman [8] et L. Berthois [9], les argiles du littoral miment qualitativement les apports continentaux.

On constate cependant dans les vases littorales l'absence de vermiculite. En outre la montmorillonite y est présente en quantité relativement forte, ce qui est en désaccord avec les proportions globales des apports fluviaux. La montmorillonite des vases littorales peut provenir soit d'une érosion actuelle de couches secondaires sous la mer ou sur la côte charentaise, soit du remaniement marin de sédiments arrachés au continent au cours du Quaternaire. En outre, l'homogénéité des divers échantillons littoraux contraste avec la variété des apports des différents cours d'eau, en liaison avec le brassage des vases marines par les courants de marée, particulièrement importants dans les pertuis de la côte charentaise.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) A. Rivière S. Vernhet et H. W. van der Marel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 159.

(2) G. F. Walker, *in* C. Brown, *X ray identification and structures of clay minerals*, Min. Soc., Londres, 1961, p. 313.

(3) G. W. Brindley, *Ibid.*, p. 65-68.

(4) C. E. Weaver, *Clays and clay minerals* (8th *nat. conf.*, Washington D. C., 1960, p. 214-227).

(5) C. E. Weaver, *Amer. min.*, 41, 1956, p. 202-221; J. Lucas, T. Camez et G. Millot, *Bull. serv. carte géol. Als.-Lor.*, Strasbourg, 12, 1959, p. 21-33.

(6) A. Poisson, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, IV, 1962, p. 405-412.

(7) G. Millot, *Géologie des argiles*, Paris, 1963, p. 27.

(8) R. Fridman, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2095.

(9) L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 231.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay*
et *Laboratoire de Géographie, E. N. S.,*
boulevard Jourdan, Paris, 14e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur l'âge et l'origine des kaolinisations et ferruginisations de formations tertiaires du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Charles Pomerol** et Mme **Janine Riveline-Bauer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude sédimentologique d'argiles kaoliniques de remplissage dans les dépôts tertiaires du bassin de Paris au Nord de la Loire, permet de penser que leur mise en place est post-oligocène et antérieure à la dernière période froide du Quaternaire. Les ferruginisations des sables stampiens sont, elles aussi, post-oligocènes.

Il est classique d'admettre que les altérations argilo-ferrugineuses du bassin de Paris se sont développées depuis l'exondation post-crétacée jusqu'à l'époque actuelle. Pourtant certains faits d'observation permettent de réduire considérablement cet intervalle de temps dans les régions où la craie a été recouverte par des dépôts marins ou lacustres plus récents.

Un bon exemple en est fourni par la carrière de calcaire de Beauce située entre Molineuf et Saint-Lubin (Blois 5-6, $x = 516{,}225$; $y = 289{,}965$). La coupe de la carrière est la suivante :

1. A la base, poudingue à ciment calcaire avec des silex inclus;
2. Calcaire faiblement et sporadiquement silicifié (3 m);
3. Zone creusée de fissures et de cavités emplies d'argile brun foncé (50 cm à 1 m);
4. Dalle de calcaire fortement silicifiée (20 à 50 cm);
5. Sables de Sologne mêlés à une argile brun clair (20 à 30 cm);
6. Terre végétale (30 cm environ).

Lorsque la dalle subsiste, on constate que l'argile n° 3 (A sur le cliché) demeure brun foncé et n'est pas mélangée aux sables de Sologne (B). Si la dalle silicifiée protectrice fait défaut (à gauche du cliché), cette argile disparaît alors dans des couches cryoturbées (D) et est mêlée aux sables de Sologne (C).

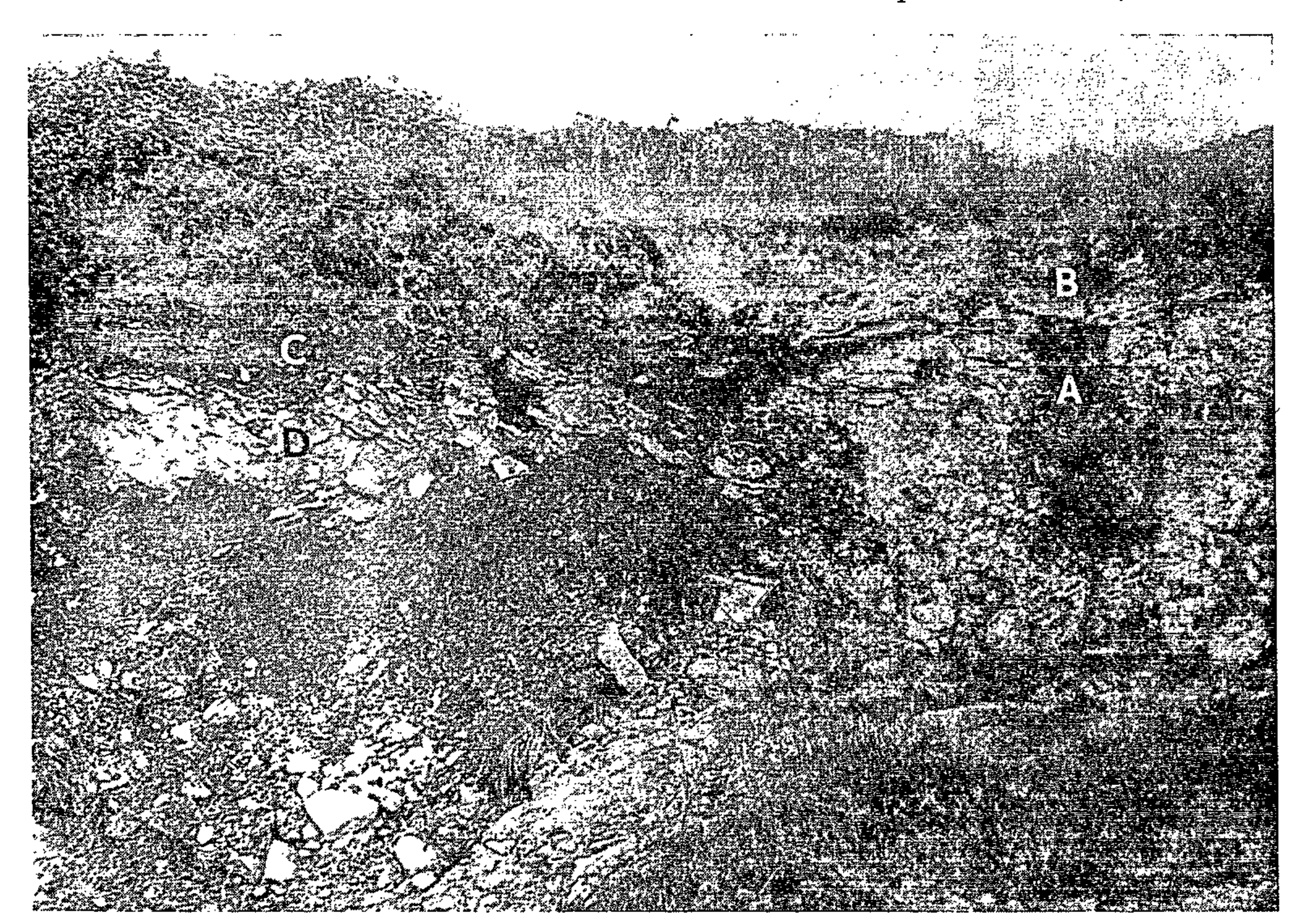
Nous avons réalisé l'étude sédimentologique comparée de l'argile brun rouge des cavités (A) et du sable argileux superficiel (B). L'analyse des argiles et des oxydes a été faite par diffractométrie (Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Paris) et par analyse thermique différentielle (Laboratoire de Sédimentologie, Orsay).

Dans le dépôt (A), la kaolinite a été mise en évidence par les deux méthodes. Nous n'avons pas rencontré d'hydroxydes d'aluminium. Le fer (1,90 %) est sous forme de goethite hydratée. La teneur en sable est très faible (3 %). La fraction lourde contient 18 % de tourmaline, 30 % de zircon, 6 % de rutile, 3 % d'anatase, 1 % de grenat, 15 % d'andalousite, 25 % de staurotide.

Le dépôt superficiel (B) renferme 82 % de sable plus grossier dont le spectre de minéraux lourds est le suivant : 26 % de tourmaline, 17 % de zircon, 6 % de rutile, 3 % d'anatase, 0,5 % de grenat, 7 % d'andalousite, 31 % de staurotide, 6 % de disthène, 1 % d'épidote. C'est l'association

normale des sables de Sologne ([1]). L'oxyde de fer, beaucoup moins abondant (0,25 %), est toujours de la goethite hydratée, mais la kaolinite de la fraction argileuse est moins bien cristallisée.

La comparaison de ces résultats montre une similitude très nette entre les deux dépôts. Il semble qu'il faille considérer que l'argile sous-jacente (A) est issue des sables aréniques de Sologne et non de l'altération des calcaires de Beauce. Ce serait alors une argile allochtone et non une argile résiduelle. Les associations de minéraux lourds confirment ce point de vue, les seules



Front d'une carrière de calcaire de Beauce près de Molineuf (Loir-et-Cher). A, argile brun rouge; B, sable argileux de Sologne; D, calcaire de Beauce cryoturbé; C, horizon caillouteux du sol actuel. (Explications dans le texte.)

différences notables étant la diminution du pourcentage des gros grains (tourmaline, disthène), dans les argiles sous-jacentes, au profit du zircon. Tout se passe donc comme si la dalle silicifiée superficielle avait joué le rôle d'un filtre ne laissant passer que les éléments les plus fins.

Remarquons enfin que le contraste de couleur qui existe entre les altérations quaternaires récentes brun clair à jaune et les altérations plus anciennes brun rouge, rouges ou roses, se retrouve dans d'autres formations. C'est ainsi que dans la tranchée de raccordement à l'autoroute du Nord, à l'Ouest de Senlis, l'argile sableuse contenue dans les fissures et les anfractuosités du Lutétien est d'une coloration brun rouge, alors que les cailloutis sableux sus-jacents et le lœss qui les recouvre sont brun jaune, beaucoup plus clair. Cette évolution des couleurs vers le jaune, amorcée au Riss, s'accentue pendant le Würm et le post-Würm ([2]).

L'interprétation des faits est claire : les argiles de remplissage sont évidemment postérieures au dépôt le plus récent qu'elles affectent (calcaire de Beauce). Elles sont donc post-oligocènes. D'autre part elles se sont mises en place antérieurement aux dernières périodes froides du Quaternaire, puisqu'elles changent de couleur et de composition dans les zones cryoturbées (Molineuf) et qu'elles sont recouvertes par le lœss (Senlis).

Un autre fait significatif dans les dépôts oligocènes est la ferruginisation des sables stampiens. Comme l'avait constaté H. Alimen [3], elle est de règle sous les argiles à meulière et les limons (ce qui est le cas dans les buttes au Nord de Paris), mais, semble-t-il, inexistante sous le calcaire de Beauce. Le parcours de la vallée de la Voise entre Gallardon et Bonville, puis l'examen de la carrière de la butte de Broué, sont à ce point de vue démonstratifs. Alors que les sables de Fontainebleau sont intégralement blancs sous le calcaire de Beauce, ils sont ferrugineux en l'absence de cette couverture et d'autant plus intensément qu'on se rapproche de la surface. Dans ce cas le dépôt de fer est manifestement dû à la percolation d'eaux ferrugineuses en provenance du sol et non d'actions climatiques de la fin du Stampien (alors que la coloration mauve des sables supérieurs, protégés par le calcaire de Beauce, est effectivement le vestige probable de paléosols stampiens).

D'ailleurs la ferruginisation atteint les sables tertiaires quel que soit leur âge (thanétien, cuisien, bartonien, stampien) dès qu'ils ne sont plus protégés par des couches plus récentes imperméables. Elle a nécessairement débuté après l'Oligocène, puisqu'elle épargne les sables stampiens protégés par le calcaire de Beauce, mais s'est probablement poursuivie tard dans le Quaternaire [3], les exigences climatiques de la « ferruginisation » étant moins strictes que celles de la « kaolinisation » prise dans un sens large.

Le fer et la kaolinite qui ont contaminé les dépôts superficiels durant le Néogène et le Quaternaire proviennent vraisemblablement, pour une large part, des massifs paléozoïques, en particulier du Massif Central, apportés dès le Miocène par les sables de Sologne et de Lozère dans le Sud et l'Ouest du bassin de Paris.

D'un point de vue paléogéographique, on peut noter l'opposition entre la nature des dépôts et altérations paléogènes de part et d'autre d'une ligne méridienne correspondant approximativement à la vallée de la Loire. Le sidérolithique à kaolinite et oxyde de fer se formait dès la fin du Crétacé et pendant tout le Paléogène au Sud de cette ligne, tandis que se déposaient plus au Nord des sédiments marins, lagunaires ou lacustres où le fer restait ferreux, comme en témoignent les argiles sparnaciennes et les galets de silex verdis si fréquents à la base des dépôts marins paléogènes.

Ce dualisme, entre la province oxydante méridionale et la province réductrice septentrionale, cesse à partir du Néogène pour faire place à

une période d'altérations et de remaniements généralisés qui, en liaison avec le soulèvement progressif du bassin de Paris, ont joué alors un grand rôle dans le développement des formations superficielles post-oligocènes, au nombre desquelles il faut probablement compter, outre celles envisagées ici, les meulières et bon nombre d'argiles à silex.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. Blanc, *Sur l'origine et le mode de dépôt des sables de Sologne et de Lozère* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1944).

(2) H. Alimen, *Colorimétrie des sédiments quaternaires et paléoclimats* [*Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 609-620].

(3) H. Alimen, *Étude sur le Stampien du bassin de Paris* (*Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 31, 1 vol., 1936, 304 pages).

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

BOTANIQUE. — *Sur la valeur des caractères épidermiques dans la taxinomie des* Festuca rubra *L. du littoral armoricain.* Note (*) de MM. **Georges Claustres** et **André Huon**, transmise par M. Henri Gaussen.

Des caractères épidermiques différentiels entre trois taxons du *Festuca rubra* L. du littoral armoricain sont mis en évidence et contrôlés par des cultures. L'importance de tels caractères est à prendre en considération dans la conception taxinomique de l'espèce polymorphe *Festuca rubra*.

Parmi les caractères histologiques de la feuille des Graminées susceptibles d'applications taxinomiques, ceux tirés des épidermes ont attiré l'attention de divers chercheurs [à la suite des travaux fondamentaux de A. Grob, 1896 ([1]) et H. Prat, 1932 ([2])] mais, semble-t-il surtout à un niveau élevé de la hiérarchie systématique et simplement du point de vue statique. Nous avons voulu voir d'une part si ces caractères étaient applicables à des taxons infraspécifiques (sous-espèces, variétés ou sous-variétés) et d'autre part expérimentalement quelle était leur constance lorsqu'on faisait varier les conditions du milieu. Pour cet essai, nous nous sommes adressés à une espèce de *Festuca* polymorphe et à ses variétés littorales armoricaines :

— *Festuca rubra* L. ssp. *eu-rubra* Hack., var. *genuina* (Godr.) Hack. sv. *arenaria* (Osb.) Hack.;

— *Festuca rubra* L. ssp. *eu-rubra* Hack., var. *genuina* (Godr.) Hack. sv. *pruinosa* Hack.;

— *Festuca rubra* L. ssp. *juncifolia* (St-Am.) R. Lit. (= *dumetorum* (L.) Hack.).

Nous avons au préalable, établi les formules chromosomiques pour les échantillons étudiés. Des numérations sur mitose radiculaire et sur méiose pollinique nous ont donné pour résultats : — $2n = 42$ pour trois échantillons de la sv. *arenaria* récoltée au niveau du schorre, ainsi que pour la sv. *pruinosa* provenant de cinq localités du littoral; — $2n = 56$ pour la ssp. *juncifolia* (cinq localités des dunes).

Nos recherches sur les épidermes portent sur des échantillons récoltés dans la nature et ensuite suivis en culture. Nos observations ont été effectuées systématiquement sur l'ensemble de la plante, mais nous retiendrons simplement ici les résultats intéressant l'épiderme inférieur de la feuille culmaire supérieure, parce que ce sont les plus caractéristiques.

Sur les exemplaires récoltés dans la nature, l'épiderme est formé de cellules longues du type engrené et d'éléments courts uniquement subéreux chez *Festuca rubra* ssp. *juncifolia* (*fig.* 1) et *Festuca rubra* sv. *pruinosa* (*fig.* 4). Dans ces deux épidermes ce n'est qu'au niveau de la gaine qu'existent, en disposition zonale, les couples silico-subéreux. La dimension des cellules longues est variable mais reste inférieure en moyenne à 200 μ.

Une série de 300 mesures effectuées sur chaque taxon nous donne pour la ssp. *juncifolia* $m = 120\ \mu$ (erreur-type $= 10$) et pour la sv. *pruinosa* $m = 130\ \mu$ (erreur-type $= 10$). En ce qui concerne *Festuca rubra* sv. *arenaria*, l'épiderme présente également des cellules longues engrenées (*fig.* 2), mais des couples silico-subéreux sont présents constamment au niveau des nervures. Il est à remarquer qu'ils sont absents ou très rares entre celles-ci (= disposition carénale). Il faut poursuivre les observations

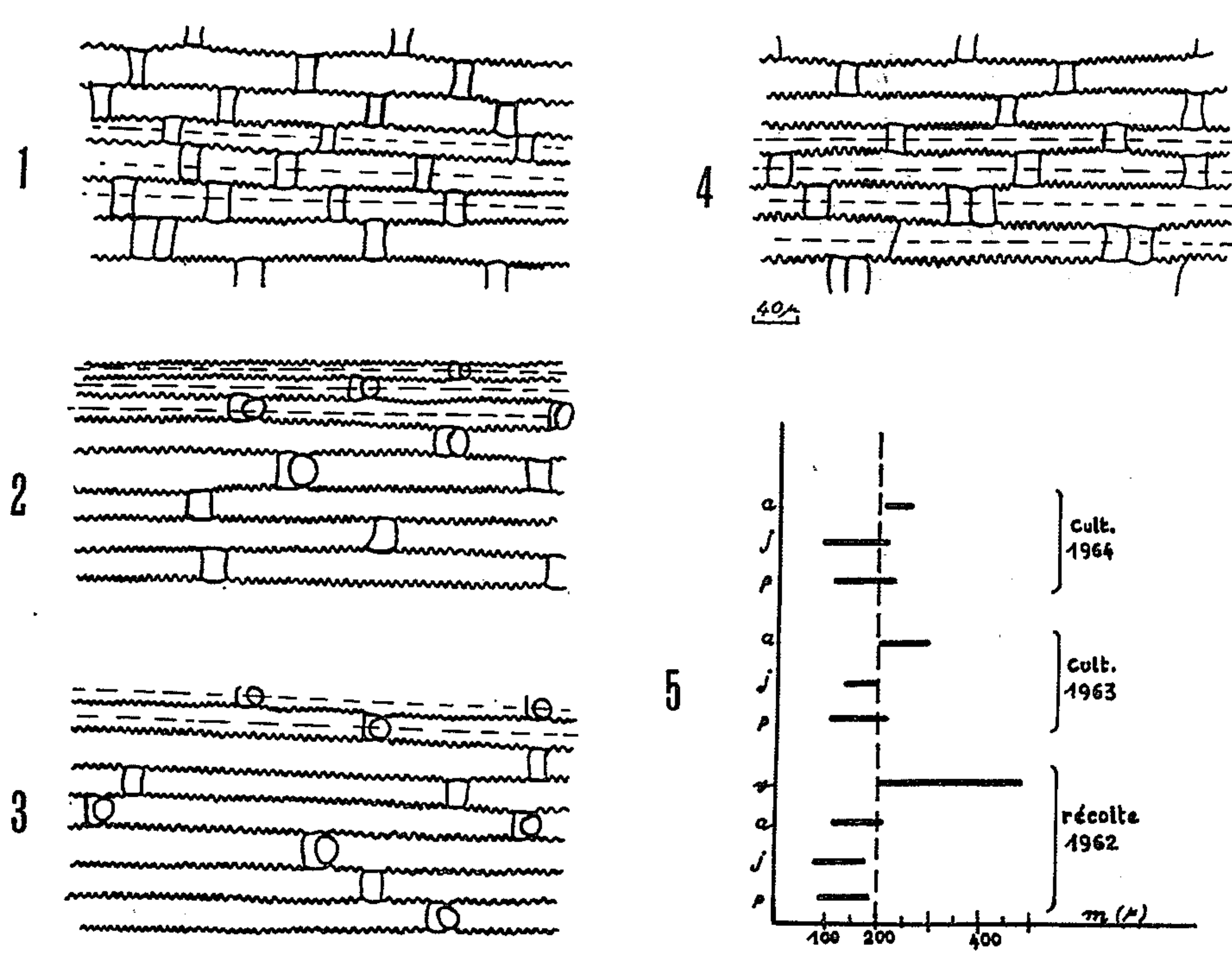


Fig. 1 à 4. — Épiderme inférieur de la feuille culmaire supérieure; 1, ssp. *juncifolia*; 2, sv. *arenaria*; 3, sv. *vulgaris*; 4, sv. *pruinosa*.

Fig. 5. — Variation des moyennes de longueur des cellules engrenées; p, sv. *pruinosa*; j, ssp. *juncifolia*; a, sv. *arenaria*; v, sv. *vulgaris*.

vers la gaine pour voir cette disposition carénale remplacée par une disposition zonale silico-subéreuse. Les mesures de cellules longues (au nombre de 300) nous donnent : $m = 150\ \mu$ (erreur-type-10).

Comme élément de comparaison à ces trois unités littorales, nous avons choisi le taxon typique *Festuca rubra* L. ssp. *eu-rubra* Hack. var. *genuina* (Godr.) Hack. sv. *vulgaris* Hack., abondant partout en Bretagne, et qui croît également dans les stations du bord de mer. Son épiderme est formé de cellules longues engrenées et d'éléments courts silico-subéreux, en disposition zonale (*fig.* 3). Les moyennes de longueur des cellules engrenées dépassent toujours 200 μ.

Nous avons cultivé pendant trois ans ces taxons littoraux dans un jardin expérimental à Rennes. Les caractères qualitatifs des épidermes n'ont pas varié. Par contre, des caractères quantitatifs comme les dimen-

sions des cellules longues, se sont modifiés la première année. C'est ainsi que pour la ssp. *juncifolia* et la sv. *pruinosa* il y a eu une augmentation de la longueur des cellules engrénées d'environ 20 μ en moyenne. Les valeurs les plus grandes des cellules atteignent 200 μ, mais ne dépassent que très rarement cette limite. Pour la sv. *arenaria* la variation de longueur des cellules engrenées est plus importante, toutes les moyennes trouvées en culture atteignant ou dépassant 200 μ. Il apparaît pour cette dernière sous-variété une augmentation de longueur plus importante que dans le cas précédent. Les valeurs obtenues se rapprochent sensiblement de celles relevées pour la sv. *vulgaris* de référence.

La figure 5 montre plus en détail les variations des moyennes des longueurs des cellules longues engrenées. Chaque moyenne est calculée pour 30 mesures effectuées sur un même pied. Toutes les moyennes trouvées ont été notées sur le graphique qui fait ressortir nettement l'importance de la valeur limite 200 μ.

Ces diverses observations nous permettent de dire que :

1. Les caractères épidermiques montrent des différences très significatives entre les taxons considérés. La ssp. *juncifolia* et la sv. *pruinosa* ont des caractères communs dans la différenciation de leurs éléments épidermiques; ces caractères indiquent une certaine parenté entre ces deux taxons, alors qu'habituellement ils sont placés dans deux sous-espèces différentes (ssp. *juncifolia* et ssp. *eu-rubra*). La sv. *arenaria*, avec ses couples silico-subéreux au niveau des nervures se rapproche de la sv. *vulgaris* du point de vue de la constitution épidermique.

2. On ne peut tenir compte des dimensions des cellules engrenées que dans la mesure où des méthodes expérimentales viennent éprouver la valeur du caractère. En particulier, il convient d'interpréter avec prudence la variation des cellules engrenées de la sv. *arenaria*. Par contre, nous pouvons préciser que les dimensions observées dans la ssp. *juncifolia* et la sv. *pruinosa* se maintiennent au-dessous de 200 μ. Ceci souligne une nouvelle fois les affinités entre ces deux taxons.

3. Ces types de structure épidermique correspondent à des taxons qui, écologiquement, sont bien caractérisés. La ssp. *juncifolia* se développe dans les sables dunaires, la sv. *pruinosa* dans l'étage aérohalin des falaises, la sv. *arenaria* dans les vases salées.

4. La différence existant entre les nombres chromosomiques de la ssp. *juncifolia* et de la sv. *pruinosa*, permet de faire une distinction entre ces deux taxons, qui ont d'ailleurs une morphologie, une anatomie et une écologie différentes.

En conclusion, nous rappellerons que l'histotaxie classique [E. Hackel, 1882 ([3]); A. Saint-Yves, 1927 ([4]); R. de Litardière, 1923 ([5])] base toute la systématique de ces taxons du groupe *rubra* sur la disposition des îlots de sclérenchyme des feuilles d'innovation. Une certaine variabilité dans la distribution du sclérenchyme, comme cela se passe dans la ssp. *juncifolia*

ou la sv. *arenaria*, rend souvent les déterminations imprécises. Il en résulte une multiplication des formes intermédiaires qui ne se justifie pas toujours; dans ce cas la composition des épidermes des différents taxons montre une constance qui permet d'en faire un élément de diagnose très important. De plus les affinités entre la sv. *vulgaris* et la sv. *arenaria* d'une part, l'originalité morphologique, anatomique et caryologique de la ssp. *juncifolia* d'autre part, ainsi que celle de la sv. *pruinosa*, conduiront à revoir les liens entre taxons admis classiquement à la suite des travaux de Hackel et des autres monographes du genre *Festuca.*

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) A. GROB, *Bibl. Bot.*, 7, 1896, 122 pages.
([2]) H. PRAT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, Paris, 14, 1932, p. 117-324.
([3]) E. HACKEL, *Monographia Festucarum europæarum*, Kassel et Berlin, 1882, 216 pages.
([4]) A. SAINT-YVES, *Rev. Bret. Bot. pure et appl.*, Rennes, 2, 1927, p. 1-124.
([5]) R. DE LITARDIÈRE, *Bull. Soc. Roy. Bot. Belgique*, 55, 1923, 48 pages.

(*Laboratoire de Botanique appliquée et de Géobotanique,*
Faculté des Sciences, 12 *bis, rue de Robien, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MYCOLOGIE. — *Structure membranaire et différenciations apicales chez les spores des genres* Xerocomus, Boletellus, Heimiella *et* Strobilomyces. Note (*) de Mme **Jacqueline Perreau-Bertrand**, présentée par M. Roger Heim.

Par la présence d'un pore apical, le *Xerocomus porosporus* s'inscrit au début de la série sporale des *Boletellus* et *Strobilomyces* où l'on peut suivre les divers aspects du sommet selon les variations d'épaisseur des membranes. L'observation chez le *X. subtomentosus* d'une exospore, parfois très subtilement costulée, prouve une fois encore l'homologie de la structure membranaire dans ces deux genres.

Les variations morphologiques de la partie supérieure des spores chez les Bolets sont dues à la croissance plus ou moins importante d'une bosse apicale [(6), (7)]. Le « point végétatif » dont dépend son développement se fixe, à maturité, au sommet organique qui, souvent, ne correspond pas à l'apex géométrique de la spore, mais est situé quelque peu ventralement. Il joue, au même titre que l'apicule hilaire, le rôle de pôle ornemental et la disposition convergente vers ce point des ornements est particulièrement visible sur les spores costulées ou ailées des *Boletellus* et des *Strobilomyces Pterospori* (8). Chez les spores couvertes de verrues ou de crêtes, la répartition de ces aspérités n'est pas aussi lisible; par contre, on voit fréquemment des spores réticulées où le sommet est entouré comme d'une collerette par une maille du réseau [*Heimiella retispora* (*fig.* 1), *St. strobilaceus* var. *Zapotecorum*].

Au sommet organique se localisent également des modifications dans la structure et l'épaisseur de la paroi sporale. Chez les espèces à côtes sporales peu prononcées telles que *Boletellus episcopalis* Heim et Perreau, *B. cardinalicius* Heim et Perreau (2), *B. guadelupensis* (Pat.), une exospore recouvre nettement l'épispore qu'elle dépasse parfois notablement (*fig.* 2). Les spores du *B. ananas* (Curtis) Murrill montrent déjà au sommet une légère dépression de l'exospore car les côtes sont plus affirmées. Lorsqu'on examine des corps sporaux à ornementation très accentuée (*B. longipes* Heinemann, *B. rubroviolaceus* Heinem. et Gooss., les *Strobilomyces Pterospori* (8), une coupe optique offre la succession membranaire suivante (*fig.* 3) : l'endospore double intérieurement l'épispore, elle-même recouverte par l'exospore qui présente, au sommet biologique, une échancrure en V plus ou moins évasée et d'autant plus profonde que les côtes sont plus élevées; il est parfois difficile de déterminer s'il y a discontinuité ou seulement amincissement exosporique. En effet, les côtes ne sont jamais coalescentes en ce point et il est logique que ce tégument y soit aussi mince que sur le reste du volume sporal, entre les côtes. Toutefois, nous avons trouvé quelques spores chez le *St. coturnix* Bouriquet où l'exospore était perforée au sommet (*fig.* 4) et chez le *St. strobilaceus* var. *Zapotecorum* Heim et Perreau, à spores réticulées, où l'épispore était mise

a nu par dégagement d'une calotte exosporique (*fig.* 5). Cet aspect est très fréquemment offert par les spores, également couvertes d'un réseau, du *Boletellus betula* (Schw.) Gilb. (*fig.* 6) ([9]).

Indépendamment des variations exosporiques, l'épispore peut, elle aussi, présenter des différenciations alors que, dans les espèces considérées,

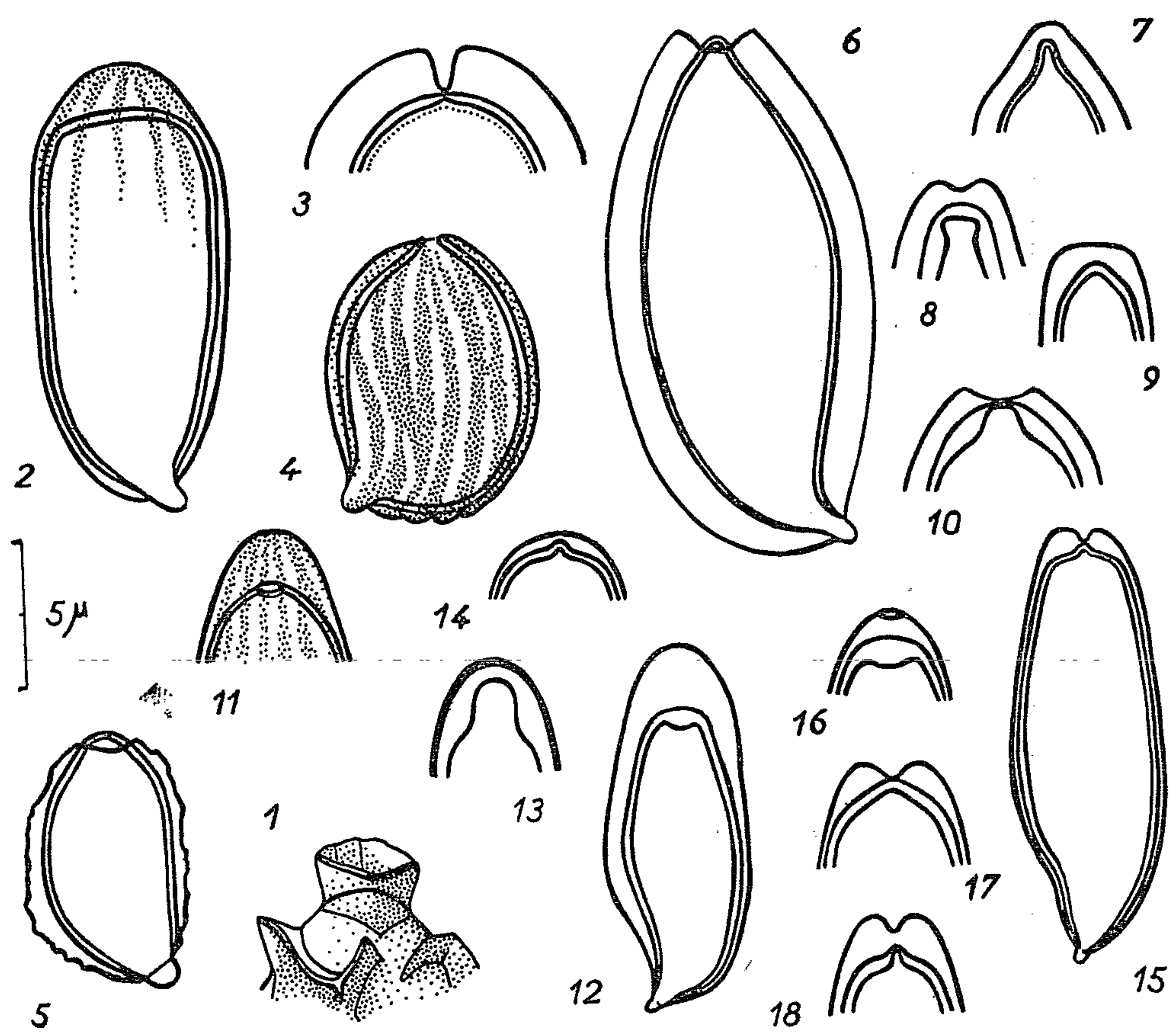


Fig. 1 : *Heimiella retispora*; Fig. 2 : *B. guadelupensis*; Fig. 3 : coupe optique d'une spore de *St. costatispora*; Fig. 4 : *St. coturnix*; Fig. 5 : *St. strobilaceus* var. *Zapotecorum*; Fig. 6 : *B. betula*; Fig. 7 : *B. guadelupensis*; Fig. 8 : *B. betula*; Fig. 9 : *B. immutabilis*; Fig. 10 : *B. betula*; Fig. 11 : *B. ananas*; Fig. 12, 13 et 14 : *X. subtomentosus*; Fig. 15, 16, 17 et 18 : *X. porosporus*. (Exospore et épispore sont seules représentées sauf sur la figure 3 où l'endospore a été indiquée.)

nous n'avons pas vu de modifications spéciales de l'endospore qui souligne toujours l'épispore. Sans perdre son épaisseur régulière, celle-ci peut être plus ou moins fortement papillée ou mucronée et faire saillie ou non hors de l'exospore (*B. guadelupensis*, *B. immutabilis* (Bour.) Perreau, *B. betula*, *St. strobilaceus* (Scop. ex Fr.) Berk (*fig.* 6, 7, 8, 9). Parfois, sa face interne est seule mucronée : on observe alors un amincissement au sommet entouré dans un plan légèrement inférieur d'un épaississement (*fig.* 10). L'épispore est souvent perforée sous l'exospore intacte (*fig.* 11); une autre disposition curieuse est réalisée lorsque l'épispore mucronée rejoignant l'exospore échancrée, il ne subsiste plus qu'un fin diaphragme (*fig.* 10). Ces disconti-

nuités et ces interruptions dans les membranes au sommet des spores méritent d'être rattachées aux micropores apicaux, le plus généralement rudimentaires bien sûr car ils ne possèdent pas la complexité du pore classiquement défini, rencontré dans certains groupes d'Agaricales.

De telles différenciations membranaires et apicales, quoique plus délicates, se retrouvent dans le genre *Xerocomus*. Ainsi, les spores du *X. subtomentosus* (L. ex Fr.) montrent une épispore épaissie au sommet, légèrement tronquée sur sa face interne (*fig.* 12) ou bien possédant un renflement annulaire sous la zone apicale (*fig.* 13); dans la même espèce, nous avons observé ce tégument formant un mucron (*fig.* 14). D'ailleurs, le *X. truncatus* Sing., Snell et Dick d'Amérique du Nord présente ces caractères encore plus nets [(10), (11)] et aussi un sommet (épispore ou exospore?) déprimé en cratère, ce que nous n'avons pas vu chez les *Xerocomus* de la flore française. Des pores rudimentaires, analogues sans doute, sont signalés par P. Heinemann (3) pour des espèces katangaises et cet auteur mentionne, chez le *X. pilicystis* Heinem., une périspore membraneuse caduque.

En effet, la contitution de la paroi sporale se révèle équivalente chez les *Boletellus* et les *Xerocomus* : un grand nombre de spores du *X. subtomentosus* possèdent une exospore très fine et encore à peine différenciée de l'épispore. Dans la plupart des cas, elle apparaît comme un trait noir brillant que nous avions attribué, dans un précédent travail (1961), à des phénomènes de réfraction; nous indiquions également « qu'aucune différenciation lisse ou ondulée » n'était visible à la surface. Or, nous avons, depuis, trouvé des spores où une exospore dépassait longuement l'épispore (*fig.* 12) comme chez certains *Boletellus*, d'autres où elle était décollée de l'épispore. Enfin, nous avons pu discerner assez souvent de fines stries grisâtres sur fond jaune, représentant des ondulations en surface, des variations d'épaisseur de l'exospòre; leur répartition rappelle celle des côtes sur les jeunes spores des *B. cardinalicius* ou *B. episcopalis*.

Une exospore évidente et bien colorable existe chez le *X. porosporus* Imler [(4), (5)]. Bien que ce tégument soit absent sur certaines spores, nous pensons, d'après l'examen des spores du *X. subtomentosus*, qu'il s'agit non pas d'une périspore caduque, mais d'une exospore qui ne s'est pas différenciée; d'ailleurs, quand elle est particulièrement épaisse, il se pourrait qu'elle soit ondulée et l'analogie avec la membrane ornée des *Boletellus* serait complète. Les différenciations apicales observées (*fig.* 15, 16, 17, 18) dans cette espèce sont interprétables, car il s'agit des mêmes que celles trouvées parmi les *Boletellus*, *B. betula* surtout. Le pore ne nous est jamais apparu complètement perforé.

Ainsi, la parenté entre les genres *Xerocomus* et *Boletellus*, déjà rapprochés par d'autres caractères, se confirme encore grâce à la morphologie sporale : la composition de la paroi est identique et nous pouvons suivre les étapes successives de la différenciation exosporique avec augmentation de l'épaisseur et accentuation des ornements. Corrélativement, nous assistons à

l'élaboration, par modification des membranes au sommet, d'un pore apical imparfait; son rôle lors de la germination nous est inconnu, mais sa présence s'inscrit dans la théorie de la sporogenèse par bourgeonnements (1). En général, il est d'autant plus net que l'exospore est épaisse, caractère variable avec l'âge et selon chaque élément sporal. Il n'est donc pas étonnant de voir tous les degrés dans cette formation et plus encore chez les espèces telles que *X. subtomentosus* et *X. porosporus* qui marquent du point de vue sporal la transition entre les deux genres; ce fait n'altère en rien la viabilité des spores et explique leur mélange dans les sporées.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. HEIM, *Rev. Myc.*, 8, 1943, p. 32-49.
(2) R. HEIM et J. PERREAU, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 80, 1964, p. 88-101.
(3) P. HEINEMANN, *Bull. Jard. Bot. État*, Bruxelles, 34, 1964, p. 425-478.
(4) L. IMLER, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 75, 1959, p. 405-409.
(5) L. IMLER, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 80, 1964, Atlas.
(6) G. MALENÇON, *Rev. Myc.*, 15, 1950, p. 138-145.
(7) G. MALENÇON, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 75, 1959, p. 99-131.
(8) J. PERREAU-BERTRAND, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 12e série, 2, 1961, p. 399-489.
(9) J. PERREAU, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 12e série, 5, 1964, p. 753-765.
(10) R. SINGER, *Die Röhrlinge*, Klinkhardt, Bad Heilbrunn, I, 131 pages.
(11) W. H. SNELL, R. SINGER et E. A. DICK, *Mycologia*, 51, 1959, p. 564-577.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, 12, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Premier inventaire caryologique des* Knautia *d'Auvergne.* Note (*) de Mlle **Solange Sintes** et Mme **Yvonne Cauderon**, présentée par M. Roger Gautheret.

Parmi les espèces de *Knautia* complexes et très polymorphes de la flore d'Auvergne, nous signalons la coexistence de types diploïdes et tétraploïdes; nous n'avons encore détecté aucune forme hexaploïde. Nous mentionnons des nombres originaux pour deux des endémiques auvergnates, *K. basaltica* Chass. et Szb., $2n = 20$, *K. foreziensis* Chass. et Szb., $2n = 40$.

Le genre *Knautia* (Dipsacacées) est particulièrement bien représenté dans la flore de l'Europe méridionale et occidentale. Il comprend une quarantaine d'espèces (35 à 45 selon les auteurs) aux limites assez floues. La confusion au sein de ce groupe vient du fait que, bien qu'il existe un certain nombre d'unités morphologiquement assez bien définies, avec parfois une spécialisation écologique précise, les mécanismes d'isolement génétique sont imparfaits; la plupart de ces « unités » sont interfertiles, et les hybridations sont fréquentes entre celles qui occupent les mêmes habitats ou des habitats voisins; d'où l'apparition d'une multitude de formes de passage rendant difficile toute classification. Cet amalgame des espèces a été grandement facilité par le système de biologie florale et surtout par la présence de nombreuses formes polyploïdes.

Le système de biologie florale complexe a été éclairci par les travaux de Jaeger (1937) [1] : les représentants du genre *Knautia* sont allogames, entomogames, avec des fleurs unisexuées ou hermaphrodites protandres; ces deux types de fleurs peuvent se trouver, soit sur un même individu (gynomonoecie), soit sur des individus différents (gynodioecie).

Ehrendorfer (1962) [2] se basant sur des données morphologiques, chorologiques, écologiques et surtout caryologiques, propose une classification du genre, au sein duquel il reconnaît trois sections avec deux nombres de base différents : *Trichera*, $x = 10$; *Tricheroides*, $x = 10$; *Knautia*, $x = 8$. La section *Trichera*, à laquelle se rattachent les *Knautia* du Massif Central est la plus vaste; elle est constituée d'une série d'espèces complexes, comprenant chacune des types $2x$, $4x$ et $6x$, assez bien définies au niveau diploïde. La présence de formes polyploïdes a grandement facilité les hybridations entre ces différents groupes et permis l'apparition de types introgressifs généralement intermédiaires, d'où l'interpénétration des espèces.

La flore d'Auvergne est riche en *Knautia*. Les systématiciens spécialistes du genre, Szabó (1934) [3], Chassagne (1957) [4], d'Alleizette (1963) [5], mentionnent :

— quatre types purement auvergnats considérés comme des micro-endémiques, *K. basaltica* Chass. et Szb., *K. arvernica* Chass. et Szb., *K. foreziensis* Chass. et Szb., *K. trachytica* Chass. et Szb.;

— quatre espèces plus largement distribuées, *K. arvensis* (L.) Coult, *K. godeti* Reut., *K. silvatica* (L.) Duby, *K. arvernensis* (Briq.) Szb. Ces huit espèces extrêmement variables, réparties sur une aire relativement restreinte, et pour lesquelles les auteurs ont reconnu une profusion de sous-espèces, variétés, races, formes et hybrides, colonisent en masse prairies de fauche, bords des chemins et estives. A cette variabilité génétique se superpose un autre type de variabilité. On observe en effet une fluctuation importante de certains caractères considérés comme spécifiques, entre autres dans la forme et la découpure des limbes foliaires; cette fluctuation, liée au stade de développement de l'appareil végétatif autant qu'aux conditions édaphiques et climatiques, dépend également des modifications apportées par la fauche ou la pâture. Tous ces facteurs rendent souvent très difficile l'identification des échantillons récoltés dans la nature.

Dans ce travail, nous présentons les premiers résultats de l'analyse chromosomique de quelques-unes des espèces de *Knautia* signalées en Auvergne.

Inventaire caryologique des Knautia *d'Auvergne.*

Position systématique.	Nombre 2n observé.	Nombre de clones analysés.	Lieux de récolte.	Habitats.
			Espèces	
K. basaltica	20	15	1. Val d'Enfer, 2. Val de Cour (Monts Dore)	Estives (1 300–1 500 m)
K. godeti	20	13	1. Lac Montcineyre, 2. Lac Bourdouze	Prairies (1 100–1 170 m)
K. arvensis	20	1	1. Saint-Pierre Colamine (sur N. 678)	Bords de route (700 m)
K. arvensis	40	3	1. Vers Donnezat (Carrefour N. 9-D. 52)	Cultures (450 m)
K. arvernensis	20	1	1. Val d'Enfer	Estives (1 300 m)
K. arvernensis	40	10	1. Col de Ceyssat (sur D. 68), 2. Col de Guery (sur N. 683)	Bords de route (1 070 et 1 264 m)
K. foreziensis	40	8	1. Viverols (sur D. 205)	Pâtures, bords de route (900 m)
K. silvatica	40	17	1. Col de Ceyssat (sur D. 68), 2. Col de la Moreno (sur N. 141 A), 3. Ceyrat (sur N. 89)	Prés, sous-bois (600–1 000 m)
			Hybrides présumés.	
K. arvensis × *K. basaltica*	20	3	1. Val d'Enfer	Estives (1 300 m)
K. arvensis × *K. arvernensis*	40	16	1. Lac Montcineyre, 2. Col de Ceyssat (sur D. 68)	Bords de route (1 170 et 1 070 m)
			3. Carrefour (N. 9–D. 52)	Cultures (450 m)
K. arvensis × *K. silvatica*	40	2	1. Déversoir du lac Bourdouze	Bords de route (1 000 m)
K. arvensis × *K. foreziensis*	40	5	1. Viverols (sur D. 205)	Pâturages, bords de route (900 m)

Les échantillons étudiés, ont été récoltés en 1964, au cours de prospections dans diverses localités reconnues intéressantes par le Docteur Chassagne, et mis en culture à la Station d'Amélioration des Plantes de Clermont-Ferrand. Les chromosomes somatiques ont été dénombrés dans les méristèmes primaires des racines par la méthode des écrasements, sur matériel prétraité à l'α-monobromonaphtalène (pendant 18 h à 5°), fixé à l'acide acétique cristallisable, et coloré par la réaction nucléale de Feulgen.

Le tableau résume les résultats des numérations chromosomiques effectuées. Nous pouvons y reconnaître deux types de base 10 : diploïde ($2n = 20$), tétraploïde ($2n = 40$). La constance du nombre de base vient confirmer, pour la totalité de nos espèces indigènes, leur appartenance à la section *Trichera*; les caractères morphologiques et la pérennité des souches avaient déjà permis leur regroupement dans ce vaste ensemble. Aucune forme hexaploïde n'a été détectée; leur présence n'est cependant pas à exclure.

K. basaltica et *K. godeti* se sont révélés diploïdes ainsi qu'une variété de *K. arvensis* et de *K. arvernensis*.

K. silvatica, *K. foreziensis*, *K. arvensis* et *K. arvernensis*, ainsi que leurs hybrides (*K. arvensis* × *K. arvernensis* Chass. et Szb., *K. arvensis* × *K. silvatica* Chass. et Szb., *K. arvensis* × *K. foreziensis* Chass.) sont tétraploïdes.

Enfin, pour une forme présumée hybride dont l'origine demande à être précisée, *K. arvensis* × *K. basaltica* Chass., les trois clones analysés sont diploïdes.

En conclusion, parmi les espèces dénombrées, seuls *K. arvensis* et *K. arvernensis* présentent à la fois des types diploïdes et tétraploïdes. Pour *K. arvensis*, les deux formes se rattachent à la var. *polymorpha* (Schmidt) Szb., seule connue en Auvergne; nos résultats confirment ceux d'Ehrendorfer pour cette variété. L'unique exemplaire diploïde de *K. arvernensis* se rattacherait à la var. *angustata* (Rouy) Szb.; à notre connaissance, ce nombre diploïde n'a encore jamais été mentionné au sein de l'espèce. Nous signalons également deux nombres originaux : $2n = 20$ pour *K. basaltica*, $2n = 40$ pour *K. foreziensis*; ces derniers résultats constituent un des éléments qui permettent d'éclairer l'origine de ces deux espèces néoendémiques.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) P. Jaeger, *Thèse*, Nancy, Imp. Arts Graphiques, 1937, p. 232.
(2) F. Ehrendorfer, *Österr. Bot. Zeitschr.*, 109, 1962, p. 277.
(3) Z. Szabó, *Bot. Közlem*, 31, 1934, p. 109.
(4) M. Chassagne, *Enc. Biog. et Écol.*, Paris, Lechevalier, 12, 1957, p. 386.
(5) Ch. d' Alleizette, *Le Monde des Plantes*, 340, 1963, p. 3; 341, 1963, p. 7.

(*Laboratoire de Biologie végétale*
Faculté des Sciences, 4, rue Ledru, Clermont-Ferrand
et *Institut National de la Recherche agronomique, Station d'Amélioration des Plantes*
route de Pont-du-Château, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition des enzymes par les tannins des feuilles de* Quercus Sessilis *Ehrh. Inhibition de la β-amylase.* Note (*) de MM. **Pierre Gadal** et **Alain Boudet**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'inhibition de la β-amylase par les tannins est du type irréversible. Elle procède de la formation d'un complexe enzyme-tannins insoluble et difficilement dissociable. Fortement influencée par le pH, elle n'est due qu'à la fixation de quantités très faibles de tannins par l'enzyme.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'isolement des tannins des feuilles de Chêne et signalé le pouvoir inhibiteur de ces substances sur les enzymes. Cette propriété fut découverte en 1893 par Jentys qui montra la sensibilité de l'amylase à l'action des tannins. Des travaux ultérieurs ont confirmé cette observation et mis en évidence le caractère général de ce type d'inactivation. Si l'on admet généralement une relation entre l'inhibition et la précipitation de la protéine enzymatique sous forme d'un complexe enzyme-tannins, peu d'indications sont fournies sur le mode de formation de ce complexe, les facteurs intervenant dans la réaction et la nature de l'inhibition. Seuls Bell et Etchells [2] ont tenté de comparer l'action des tannins à celle des inhibiteurs classiques; dans le cas de la pectinase ces auteurs ont montré une inhibition du type compétitif. Nous nous proposons ici d'étudier quelques caractéristiques de l'inhibition de la β-amylase par les tannins des feuilles de Chêne.

Ce travail a été réalisé sur la β-amylase extraite de l'Orge [3]. Les déterminations d'activité ont été effectuées en utilisant le dosage des groupements réducteurs apparus par la méthode à l'acide 3.5-dinitrosalicylique selon le protocole expérimental suivant :

A la température de 30° on ajoute à 0,1 ml de la solution d'amylase à 0,25 % dans le tampon acétate de Walpole, 0,1 ml de solution tamponnée de tannins puis, après un temps donné, 1,2 ml de tampon acétate; on déclenche la réaction par addition de 0,6 ml d'amidon et, après 2 mn d'action, on arrête l'hydrolyse par 2 ml de réactif à l'acide 3.5-dinitrosalicylique. On porte 5 mn au bain-marie bouillant, on refroidit puis on dilue par 20 ml d'eau. On détermine à l'électrophotomètre l'intensité de la coloration apparue, et l'on déduit la quantité de maltose libérée en se reportant à une courbe étalon.

L'inhibition varie avec le temps de contact entre le tannin et l'enzyme avant le début de la réaction. Pour une teneur en tannins du milieu de 0,025 mg/ml, elle croît rapidement jusqu'à 20 mn, puis progresse très lentement, l'inactivation totale étant atteinte après 40 h. Dans la suite des expériences nous laisserons l'enzyme et le tannin 25 mn en contact avant chaque essai.

L'étude de l'influence de la concentration en tannins a été réalisée à pH 5. L'inhibition est fonction de la teneur en inhibiteur; dans les conditions retenues, une teneur de l'essai de 0,25 mg/ml (soit un rapport enzyme/tannins de 2) est suffisante pour supprimer toute activité amylasique. On remarque que l'addition de quantités croissantes de tannins à la solution enzymatique provoque la formation d'un précipité de plus en plus abondant. La présence d'une activité amylasique dans le précipité nous a conduits à étudier la répartition de l'activité entre la fraction soluble et insoluble de l'enzyme en fonction de la concentration en tannins.

Dans un tube à centrifuger on introduit 0,5 ml de solution d'enzyme à pH 5 et 0,5 ml de solution de tannins à des concentrations variables; après 25 mn, on détermine sur 0,2 ml de la suspension l'activité totale (courbe 1, *fig.* 1). Par centrifugation on élimine la fraction insolubilisée de l'enzyme et l'on mesure l'activité amylasique (courbe 2, *fig.* 1) sur 0,2 ml du surnageant.

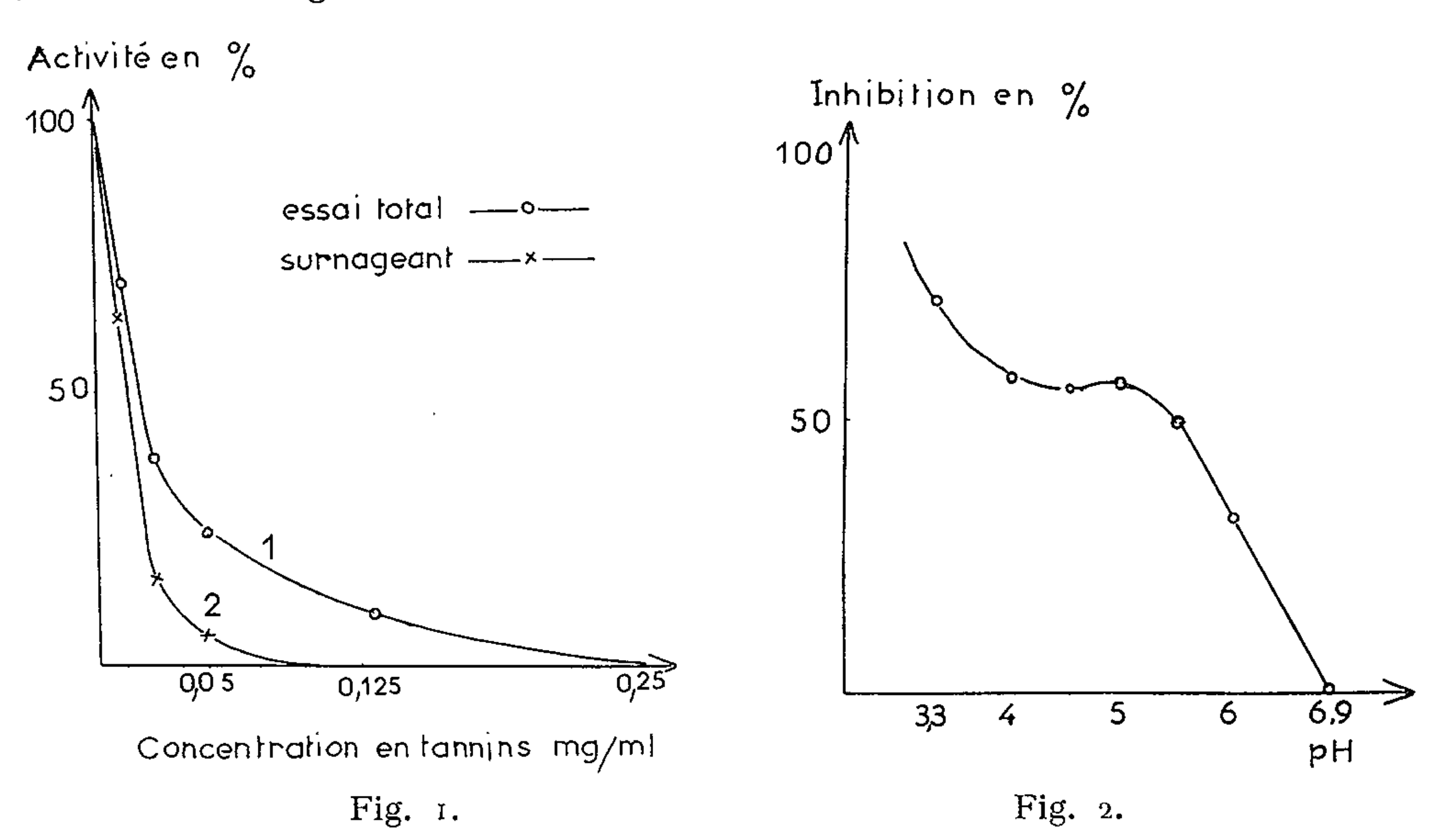


Fig. 1. Fig. 2.

On constate que toutes les concentrations en tannins conduisent à une différence entre l'activité totale (courbe 1) et l'activité du surnageant (courbe 2). La libération de maltose, plus importante dans l'essai avant centrifugation, montre que la fraction insolubilisée de l'enzyme conserve une activité amylolytique. Cette activité passe par un maximum, décroît et s'annule. Pour des concentrations croissantes en tannins, l'inhibition de l'amylase provient d'une fixation progressive de l'inhibiteur sur la molécule protéique. Une quantité de tannins suffisante pour insolubiliser l'enzyme ne peut néanmoins supprimer toute activité amylasique, le précipité possédant encore 10 % de l'activité initiale pour une activité nulle du surnageant.

Enfin, le dosage par la méthode colorimétrique de Mejbaum-Katzenellenbogen [3] des tannins restant dans la solution après élimina-

tion du précipité, montre qu'une quantité de tannins de l'ordre de 0,05 mg suffit pour inhiber totalement 1 mg d'amylase.

Gustavson [4], Moraviecki [5] ont souligné le rôle essentiel joué par la concentration en ions H^+ lors du tannage du collagène ou de la précipitation de polypeptides. Pour vérifier si ce facteur possède la même importance lors de la combinaison de l'enzyme avec les tannins, nous avons déterminé comparativement l'activité de l'amylase inhibée et non inhibée pour les valeurs du pH comprises entre 3,3 et 6,9. Les résultats obtenus (*fig.* 2) montrent la grande variabilité de l'inhibition en fonction du pH. Celle-ci, maximale dans la zone acide, devient très faible pour les valeurs supérieures à 6. Si, après centrifugation, on mesure l'activité du surnageant pour chacune des valeurs précédentes du pH, on constate que l'intensité de la précipitation suit la même courbe que l'inhibition. A la précipitation maximale correspond l'inhibition la plus importante, et le pH agit en modifiant la précipitation. L'inhibition est donc intimement liée à la fixation des tannins sur l'enzyme pour donner un complexe insoluble.

Webb [6], dans un ouvrage récent, attribue le caractère d'irréversibilité à toute réaction inhibée qui, d'une part, ne présente aucun accroissement de l'activité après élimination de l'inhibiteur existant à l'état libre dans le milieu et pour laquelle, d'autre part, on constate une augmentation progressive de l'inhibition en fonction du temps. L'action des tannins sur l'amylase répond à ces deux conditions. L'enzyme précipitée et totalement inhibée, remise en suspension après centrifugation dans le tampon de pH 5, ne présente que 5 % de l'activité initiale. Cette proportion, qui reste fixe en fonction du temps, peut être considérée comme négligeable. La seconde condition est également respectée. En effet, nous avons vu que l'inhibition augmente progressivement avec le temps de contact; dans les conditions définies précédemment, elle est de 44 % après 5 mn et devient totale au bout de 40 h. Enfin, si l'on applique la solution graphique proposée par Ackermann et Potter [7], la courbe obtenue correspond à l'irréversibilité.

L'inhibition étant irréversible, il ne peut y avoir de compétition entre le substrat et l'inhibiteur pour la possession des sites actifs.

Cependant, étant donné le caractère particulier de l'inhibiteur et l'existence d'inhibitions pseudo-irréversibles présentant toutes les apparences de l'irréversibilité mais pouvant être compétitives, nous avons tenu à apporter une confirmation par l'étude de l'influence de la concentration en substrat. En utilisant le mode de représentation de Lineweaver-Burk [8], on obtient la figure d'une inhibition non compétitive.

L'inhibiteur doit pourtant se combiner au niveau des centres actifs de l'enzyme. En effet, on pense que les tannins réagissent par différents types de liaisons avec les groupements $—NH_2$, —CO-NH—, ... des chaînes protéiques; ils se fixent donc indistinctement en de nombreux points de l'enzyme et sans doute sur le centre actif puisqu'on arrive à supprimer

toute activité. Ceci confère à l'inhibition par les tannins un caractère très général, à l'inverse des antienzymes qui précipitent les protéines enzymatiques par combinaison au niveau de sites spécifiques. Dans ce cas, lorsque le lieu de fixation ne correspond pas au centre actif, la précipitation n'entraîne aucune perte d'activité (cas de la tyrosinase et de l'anti-tyrosinase).

En conclusion, l'inhibition de la β-amylase par les tannins est liée à la nature protéique du catalyseur. Le temps de contact, la concentration en inhibiteur, celle en ions H^+, sont des facteurs déterminants. L'inhibition est du type irréversible, ce qui exclut toute compétition entre l'inhibiteur et le substrat. Il est probable cependant que les tannins se fixent sur les centres actifs, le substrat ne pouvant déplacer la combinaison formée.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4057,
(2) T. A. Bell et J. L. Etchells, *Bot. Gaz.*, 119, 1958, p. 192.
(3) W. Mejbaum-Katzenellenbogen, *Acta Biochim. polon.*, 6, n° 4, 1959, p. 385.
(4) K. H. Gustavson, *Advances in Protein Chemistry*, 1949, p. 353.
(5) A. Morawiecki, *Archivum immunologiæ et therapiæ experimentalis*, 11, 1963, p. 133.
(6) J. Leyden Webb, in *Enzyme and metabolic inhibitors*, Academic Press, 1, 1963, p. 52.
(7) W. W. Ackermann et V. R. Potter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 72, 1949, p. 1.
(8) H. Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.
(9) Produit N. B. C.

Au moment de la publication de ce travail, nous avons connaissance de l'article de J. L. Goldstein et T. Swain, The inhibition of enzymes by tannins, paru dans *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 185.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la teneur en azote de quelques Sphaignes.* Note (*) de M. **Jean Touffet**, transmise par M. Henri Gaussen.

Des dosages d'azote total, soluble et protéique ont été effectués pour plusieurs espèces de Sphaignes. Ces végétaux ont une teneur en azote total faible, le plus souvent inférieure à 1 %. Les composés azotés sont plus abondants dans la partie apicale que dans les parties moyenne et basale. La fraction protéique est toujours prédominante. Les espèces dont la teneur en azote est la plus élevée semblent être les plus riches en chlorophylles.

L'étude des Sphaignes nous a amené à étudier les différentes formes d'azote de quelques espèces. Les teneurs en azote sont déterminées sur le matériel végétal desséché sous vide sur chlorure de calcium. La fraction soluble est séparée par précipitation des protéines à l'acide trichloracétique. Les composés azotés sont minéralisés au microkjeldahl en sulfate d'ammonium. L'ammoniaque est ensuite dosé par la technique de Parnas et Wagner modifiée par Brunel. On obtient ainsi les teneurs en azote total et soluble et l'on calcule par différence celle en azote protéique.

Le dosage de l'azote sous ses trois formes est effectué tout d'abord sur l'ensemble de la partie aérienne pour sept espèces récoltées en période végétative. Les résultats sont exprimés en pour cent du poids sec obtenu à 105°; ils sont réunis dans le tableau I.

Tableau I.

Espèces étudiées.	Azote (%). total.	protéique.	soluble.	Rapport N sol./N prot.
Sphagnum cymbifolium Ehrh.				
(*) Échantillon 1	0,6	0,4	0,2	0,50
» 2	1,0	0,7	0,3	0,42
Sphagnum plumulosum Röll	0,8	0,6	0,2	0,33
Sphagnum rubellum Wils	0,6	0,4	0,2	0,50
Sphagnum acutifolium Ehrh. var. *viride* Warnst.	1,2	0,9	0,3	0,33
Sphagnum recurvum Pal. de Beauv.	1,2	0,9	0,3	0,33
Sphagnum auriculatum Schp.	0,8	0,6	0,2	0,33
Sphagnum inundatum (Russ.) Warnst.	0,8	0,6	0,2	0,33

(*) Les échantillons 1 et 2 correspondent à deux récoltes effectuées à la même période, dans deux stations différentes.

D'une espèce à l'autre, les pourcentages d'azote total et protéique varient du simple au double; pour une même espèce, *Sphagnum cymbifolium* Ehrh., les teneurs sont encore fluctuantes suivant l'échantillon récolté.

La fraction protéique est toujours prédominante; le rapport azote soluble sur azote protéique oscille de 0,33 à 0,50.

Une étude plus détaillée est ensuite poursuivie en divisant chaque échantillon en trois parties : une partie apicale formée essentiellement par le « capitulum », une partie moyenne, et une partie basale jaunâtre qui comprend peu de cellules vivantes. Dans ces différentes parties, seul le dosage de l'azote total est effectué. Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Azote total (%).		
Espèces étudiées.	Partie apicale.	Partie moyenne.	Partie basale.
Sphagnum cymbifolium Ehrh. :			
(*) Échantillon 1	1,3	1,0	0,6
» 2	0,8	0,7	0,7
Sphagnum plumulosum Röll. :			
(*) Échantillon 1	0,9	0,8	0,7
» 2	0,6	0,4	0,4
Sphagnum rubellum Wils.	0,7	0,6	0,5
Sphagnum auriculatum Schp.	2,5	2,3	1,3
Sphagnum subsecundum Russ.	0,8	0,8	0,6

(*) Les échantillons 1 et 2, correspondant à deux prélèvements effectués à la même date, diffèrent par leur pigmentation.

D'une façon générale, la teneur en azote total est plus élevée dans l'apex que dans les parties moyenne et basale. Une appréciation de la teneur en chlorophylles montre que la partie apicale est aussi la plus riche en pigments.

Comme précédemment, pour une même espèce, des variations apparaissent d'un échantillon à l'autre; ainsi pour *Sphagnum cymbifolium* Ehrh. et *Sphagnum plumulosum* Röll., les échantillons 1 présentent une teneur en azote plus importante que celle des échantillons 2; ils sont aussi les plus chlorophylliens.

Il semble donc que la présence des chlorophylles entraîne une plus grande élaboration des composés azotés.

Dans ce groupe de Sphaignes, *Sphagnum auriculatum* Schp. paraît aberrant par sa teneur en azote particulièrement élevée. Un examen microscopique montre que les hyalocystes de cette Sphaigne sont remplis d'une algue hétérokontée : *Myxochloris sphagnicola* Pa., ce qui pourrait expliquer cette anomalie.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons trouvé des taux en azote de l'ordre de 1 à 4 % chez les Mousses et de 1 à 7 % chez les Hépatiques. Des dosages effectués sur un plus grand nombre d'espèces montrent que les Sphaignes possèdent une teneur en azote le plus souvent inférieure à 1 %. Dans le groupe des Bryophytes, les Sphaignes sont donc les plus pauvres

en composés azotés. De plus elles sont totalement dépourvues d'azote uréidique alors que les Mousses et les Hépatiques en élaborent généralement ([1]). Leur faible teneur en azote peut s'expliquer par leur structure particulière. Elles sont constituées à la fois de cellules vivantes chlorophylliennes, les chlorocystes, qui sont le siège des synthèses azotées, mais aussi en grande partie de cellules mortes, les hyalocystes.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) J. Touffet, *C. R.* 84e *Congrès des Sociétés Savantes*, Dijon, 1959, p. 563-572.

(*Faculté des Sciences, Institut Daniel,*
12 *bis, rue de Robien, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence, par un test nouveau, d'un facteur sérique agissant sur le développement de la polyploïdie hépatique du Rat.* Note (*) de M. **Claude Nadal**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'injection de sérum de rat adulte permet d'induire la formation d'un grand nombre de cellules binucléées, premier stade du processus de polyploïdie, chez le rat de moins de trois semaines qui, normalement, en est pratiquement dépourvu.

Les facteurs déterminant la présence de cellules polyploïdes dans le foie de rat restent en grande partie inconnus. Nous avons montré que la croissance du foie est nécessaire au développement de la polyploïdie, et que le premier stade de ce processus est représenté par l'apparition des cellules binucléées. Celles-ci se divisent par une mitose de type particulier qui aboutit à deux cellules du degré de ploïdie immédiatement supérieur. La recherche des facteurs causaux de la polyploïdie ne doit donc pas être effectuée au moment de l'apparition des cellules polyploïdes, comme ce fut le cas jusqu'à présent. Ce qui doit être étudié c'est le déterminisme de l'apparition des cellules binucléées ([1]).

La présente Note relate les résultats d'essais d'induction de cellules binucléées chez des rats de moins de trois semaines, dont le foie ne contient pratiquement pas de cellules binucléées ni de cellules polyploïdes [([1]), ([2])]. Ces essais ont été faits au moyen d'injections de sérum de rat adulte, puisqu'une des premières hypothèses qui vient à l'esprit est la présence dans ce sérum d'un facteur humoral absent chez l'animal très jeune.

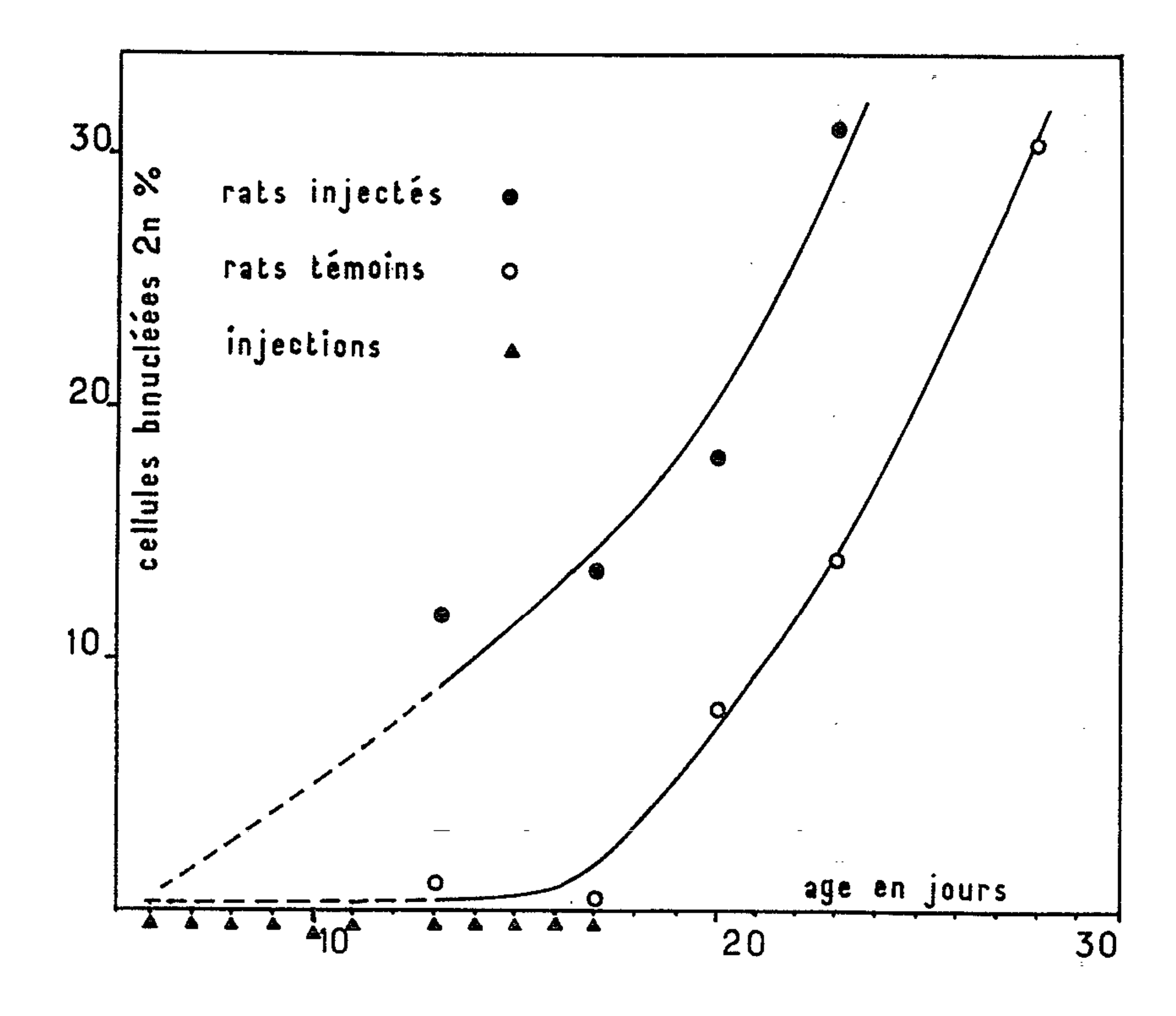
Les animaux employés sont des rats de la souche Wistar élevée à l'Institut du Radium. Le sérum provient d'animaux de la même lignée. Il eût été souhaitable d'injecter des témoins avec du sérum d'animaux nouveau-nés pour vérifier que celui-ci est inactif mais il est malheureusement impossible d'en collecter des quantités suffisantes pour un essai. Pour avoir des indications sur la spécificité du phénomène, et en particulier pour éliminer une action due à la simple injection de protéines, nous avons utilisé parallèlement un sérum prélevé sur des rats Wistar d'une autre sous-lignée (Centre d'Élevage des animaux de laboratoire du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette) et le sérum d'une espèce différente (sérum humain adulte).

Le sang est prélevé par ponction cardiaque chez des rats adultes. Le sérum est séparé et conservé à $+ 5^{\circ}$ pendant la durée de l'expérience. Dans une même portée certains rats sont traités, les autres conservés comme témoins. Le sérum est injecté quotidiennement à la dose de 0,2 ml à partir du 6e jour après la naissance. Les injections sont bien supportées; il n'y a aucun syndrome inflammatoire local et la croissance égale celle des témoins.

Pour éprouver l'action d'un sérum ou d'un produit voisin ou dérivé, il convient de faire 8 à 10 injections et de sacrifier entre le 17e et le 20e jour.

L'animal a déjà eu une croissance importante et son foie présente une masse suffisante pour l'examen. L'écart du pourcentage des cellules binucléées est particulièrement sensible puisque ces dernières n'ont pas encore, ou à peine, ébauché leur montée physiologique.

La détermination du pourcentage des différentes populations cellulaires se fait par étude caryométrique des suspensions de cellules hépatiques obtenues par broyage du foie après perfusion de la veine porte avec du liquide de Locke sans calcium. L'emploi des suspensions met en évidence



un pourcentage de cellules binucléées supérieur à celui des méthodes histologiques [1]. Des fragments sont fixés et inclus dans la paraffine pour les examens histologiques complémentaires.

Dans l'expérience relatée au tableau I et à la figure l'évolution de quatre animaux injectés est comparée à celle de cinq témoins. On voit qu'au 13e et au 17e jour le total des cellules déjà engagées dans le processus de polyploïdie — c'est-à-dire l'ensemble des cellules binucléées et polyploïdes — est très supérieur chez les animaux ayant reçu les injections de sérum. Le rapport du pourcentage de ces cellules est particulièrement élevé à cet âge (5 et 10). Lorsque apparaît la montée physiologique du nombre des cellules binucléées, les animaux injectés conservent leur avance due à l'induction expérimentale; mais l'apparition d'un pourcentage croissant de cellules polyploïdes chez les témoins fait baisser le rapport. Les deux courbes d'accroissement de cellules binucléées et polyploïdes sont analogues mais celle des animaux injectés est décalée. Le rapport

TABLEAU I.

Pourcentage des diverses classes cellulaires chez des jeunes rats ayant reçu 8 à 11 injections de sérum de rat adulte de la même lignée.

	Animaux témoins.							Animaux injectés.							
Age	Poids (g).		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes + binucl.	Poids (g).		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes + binucl.	Rapport injecté/témoin
(j).	Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		(*).
13...	19,7	0,53	97	2	1	–	3	19,5	0,57	85	3	12	–	15	5
17...	26	0,92	98	1,5	0,5	–	2	26	0,85	80	6,5	13,5	–	20	10
20...	31	1,23	90,5	1,5	8	–	9,5	30	1,2	79	2,5	18	0,5	21	2,2
23...	39	1,53	84	2	14	–	16	38	1,5	63	6	31	–	37	2,3
28...	55	2,95	65	4	30,5	0,5	35	–	–	–	–	–	–	–	–

(*) Rapport du total des cellules binucléées et polyploïdes des animaux traités et témoins.

TABLEAU II.

Pourcentage des diverses classes cellulaires chez des jeunes rats ayant reçu 8 injections de sérum de rat adulte d'une sous-lignée différente.

	Témoins.							Animaux injectés.							
Age	Poids (g).		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes + binucl.	Poids (g).		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes + binucl.	Rapport injecté/témoin
(j.).	Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		(*).
18...	34	1,3	92	2	6	–	8	32	1,3	77	5,5	17	0,5	23	2,9
22...	40	1,8	84,5	1,5	14	–	15,5	30	1,4	58	7	34,5	0,5	42	2,7

(*) Comme tableau I.

TABLEAU III.

Pourcentage des diverses classes cellulaires chez des jeunes rats ayant reçu 8 injections de sérum humain adulte.

	Animaux témoins.							Animaux injectés.							
Age	Poids (g)		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes. + binucl.	Poids (g).		Cellules mononucl.		Cellules binucl.		Cellules poly-ploïdes + binucl.	Rapport injecté/témoin
(j.).	Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		Animal.	Foie.	$2n$.	$4n$.	$2n$.	$4n$.		(*).
16...	26,5	0,8	92	2	6	–	8	29,5	1	87	2	11	–	13	1,6
18...	28	1	91,5	1,5	7	–	8,5	31	1,2	87,5	3	9,5	–	12,5	1,5
22...	39	1,7	86,5	2	11,5	–	13,5	43	1,8	84	2	14	–	16	1,2

Comme tableau I.

varie donc selon le stade physiologique auquel se trouve l'animal au moment du sacrifice. Nous considérons le test positif lorsqu'il est supérieur à 2.

Le sérum de rat adulte d'une autre lignée (tableau II) a une efficacité équivalente.

Le sérum humain a une activité pratiquement nulle.

Ce test nouveau, très sensible et très net dans ses résultats, permet de déceler dans le sérum du rat adulte un facteur induisant la formation

des cellules binucléées avant la date physiologique normale de ce phénomène. Ce facteur semble avoir une spécificité d'espèce et il ne paraît pas s'agir d'une réaction aspécifique due à l'injection de protéines étrangères puisque l'injection de sérum humain est inactive. On ne peut cependant encore rien présumer de son mode d'action.

Ce test nous a permis d'entreprendre l'étude de l'activité de diverses fractions pour tenter de localiser le facteur parmi les multiples constituants du sérum.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) C. Nadal et F. Zajdela, *Exp. Cell. Res.* (sous presse).
(2) C. Nadal et T. Heyman-Blanchet, 260, 1965, p. 1763.

(Institut de Radium, I.N.S.E.R.M., Laboratoire de Physiologie cellulaire, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence histochimique de la sécrétion de l'amylase, dans les glandes salivaires sous-maxillaires, rétrolinguales et sous-parotidiennes de la Souris.* Note (*) de Mlle **Monique Chrétien** et M. **François Zajdela**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le dimorphisme sexuel observé depuis longtemps dans la structure histologique des glandes sous-maxillaires et rétrolinguales de la Souris, correspond, sur le plan histochimique, à des différences d'activité amylasique.

Le dimorphisme sexuel et l'influence de la testostérone sur la structure microscopique des glandes sous-maxillaires de la Souris sont bien connus depuis les travaux de Lacassagne et de son école ([1]).

La glande sous-maxillaire comporte une glande acineuse et un segment tubuleux. Ce dernier est beaucoup plus important chez les mâles que chez les femelles; il est sensible à la castration et à différents traitements hormonaux.

J. Raynaud ([3]) a établi des différences dans la qualité de la salive excrétée par les souris mâle et femelle et a montré que l'injection de testostérone, qui stimule le développement des parties tubuleuses de la glande, accroît aussi la quantité d'amylase contenue dans la salive.

Ces résultats rendaient très probable l'origine tubulaire de l'amylase; cependant la confirmation histochimique n'en a pas été apportée jusqu'alors.

Le travail présenté ci-dessous est consacré à cet aspect du problème. Nous avons, de plus, étudié la sécrétion de l'amylase dans la glande rétrolinguale et la glande sous-parotidienne.

1. Techniques. — *a. Animaux.* — Les observations portent sur des souris albinos, jeunes adultes (3 à 6 mois) des deux sexes, appartenant à la lignée homozygote XVII nc/Z, élevée à l'Institut du Radium et recevant un régime alimentaire complet (boulettes U. A. R.). Les mâles castrés sont sacrifiés après un mois quand les glandes sous-maxillaires présentent le maximum de régression des segments tubuleux.

b. Mise en évidence de l'activité amylasique sur coupes histologiques. — Nous avons employé la technique de Daoust ([4]) d'après Shear et Pearse ([5]), légèrement modifiée. Le principe de cette méthode est de faire agir sur un film d'amidon des coupes à congélation de tissu frais.

Nous nous sommes aperçus que les résultats étaient irréguliers lorsque la couche d'amidon était fortement déshydratée. L'addition de glycérine lors de la préparation du film permet de régulariser son état d'hydratation. Le procédé employé est finalement le suivant :

— Le film d'amidon est obtenu à partir de 2,5 g d'amidon hydrolysé, pour 50 ml d'une solution d'acide borique 0,02 M et d'hydroxyde de sodium 0,01 M additionnée de 0,5 ml de glycérine. Le gel d'amidon est étalé à l'aide d'une pipette Pasteur sur des lames de verre qui sont ensuite

mises à sécher en position verticale à la température de la pièce. Le film est ensuite fixé par immersion pendant 18 h dans une solution de méthanol-eau distillée-acide acétique (50 : 50 : 10), lavé 3 mn à l'eau courante et remis à sécher. Les lames sont placées dans un cryostat à — 15°C, à atmosphère sèche 2 h avant le sacrifice des animaux.

Les glandes sous-maxillaires, rétrolinguales et sous-parotidiennes, sont prélevées ensemble, congelées et coupées à 8 μ d'épaisseur, dans le cryostat. Les coupes sont montées, dans le cryostat, directement sur la couche d'amidon.

L'incubation est faite en atmosphère humide à l'étuve, à 37°. Il faut éviter la diffusion de l'enzyme qui rend sa localisation moins précise. C'est le temps d'incubation, très court, de 3 mn, qui nous a donné les meilleurs résultats. Après incubation, les coupes sont fixées 1 h, dans le même liquide, puis lavées 3 mn à l'eau courante.

L'examen est fait après coloration par la méthode de Hotchkiss-Mac Manus, dans laquelle le réactif de Schiff est remplacé par la thionine, réduite par le chlorure de thionyle. On obtient ainsi une coloration bleue des noyaux, très fine, et en bon contraste entre les zones de digestion du film et les régions dépourvues d'activité amylasique. La méthode au Lugol donne une coloration bleue immédiate, mais trop fugace. Des préparations de contrôle ont été réalisées avec des coupes chauffées 15 mn à 100°. Le dénaturation par la chaleur fait disparaître totalement l'activité amylasique.

2. Résultats. — *a. Glande sous-maxillaire.* — Chez les animaux normaux, l'amylase est localisée exclusivement au niveau des tubes. La réaction est beaucoup plus importante chez les mâles (*fig.* 1) que chez les femelles (*fig.* 2) dont les tubes sont rares et étroits. Cette observation est en accord avec l'analyse de la salive effectuée par J. Raynaud qui indiquait, pour une même quantité de salive, une activité amylasique deux fois plus intense chez le mâle que chez la femelle.

Les acini sont toujours négatifs.

La castration chez les mâles entraîne une diminution de la sécrétion amylasique consécutive à la régression des tubes (*fig.* 3). La glande prend alors l'aspect de celle des femelles. En réalité, cet aspect n'est jamais

Explication des figures.

Microphotographies de coupes de glandes sous-maxillaires de souris.
Réaction histochimique pour amylase.

Fig. 1. — Mâle. (G × 200.)

Fig. 2. — Mâle castré. (G × 200.)

Fig. 3. — Femelle. (G × 200.)

L'activité amylasique est localisée au niveau des tubes (*a*). Les acini et les tubes non fonctionnels (*b*) sont négatifs.

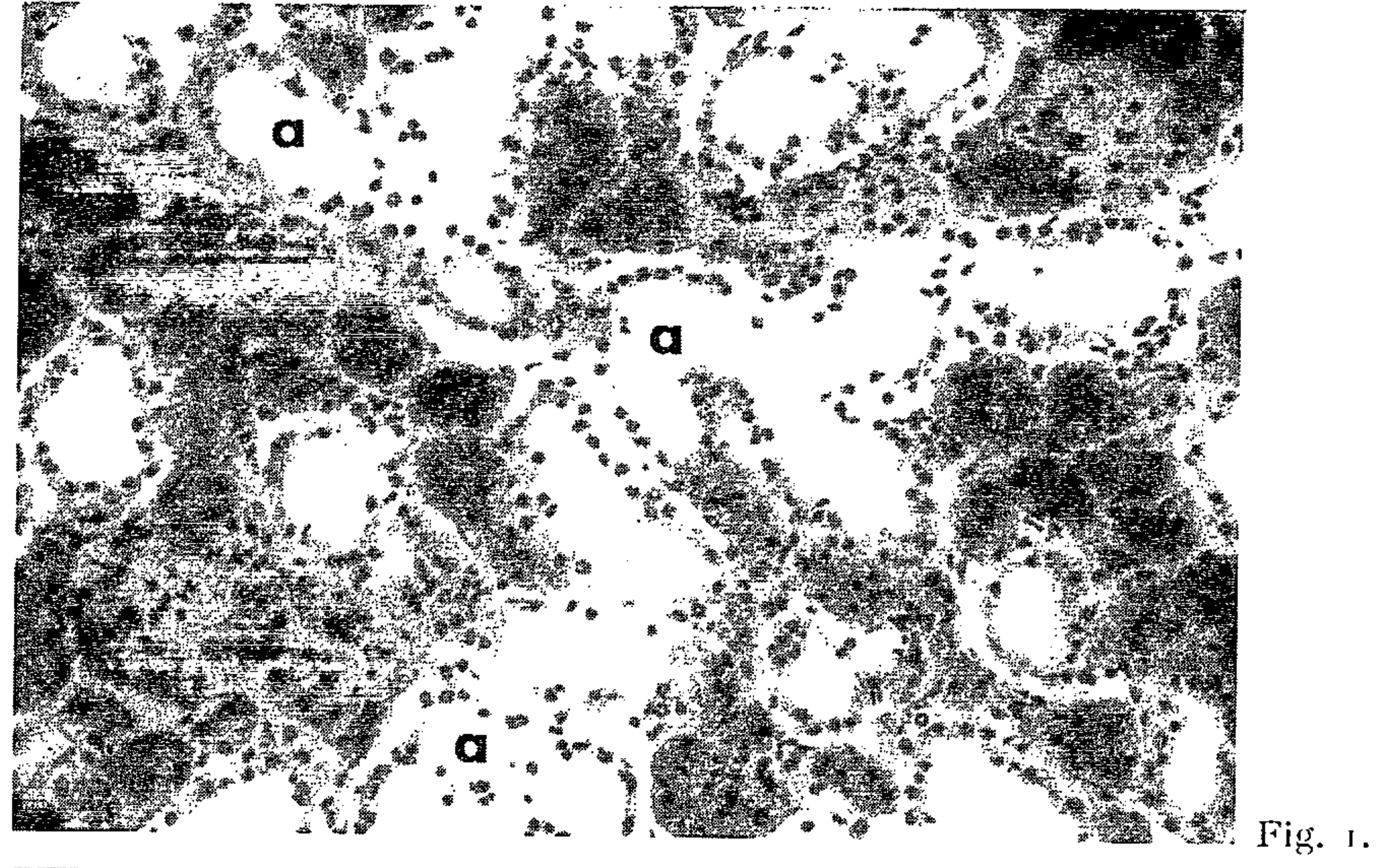


Fig. 1.

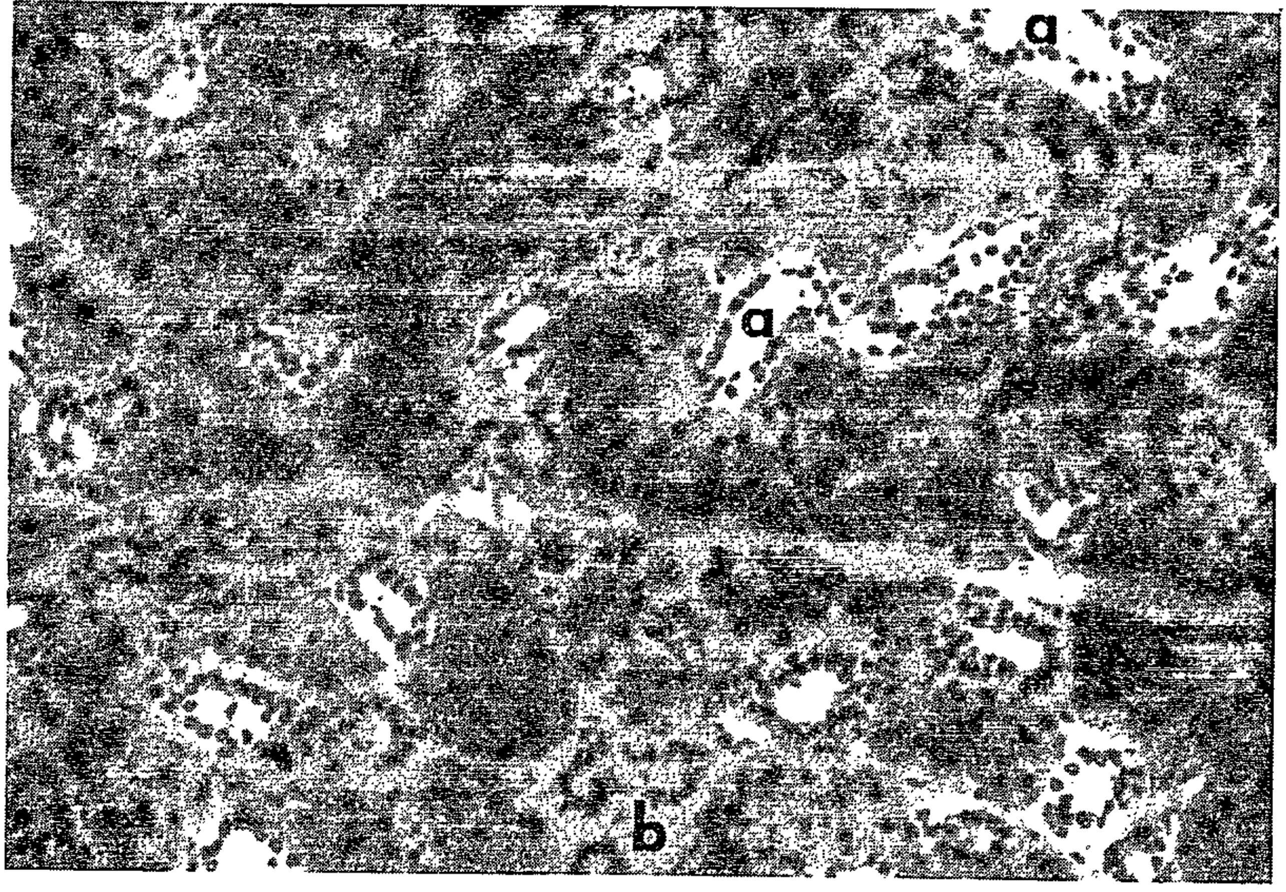


Fig. 2.

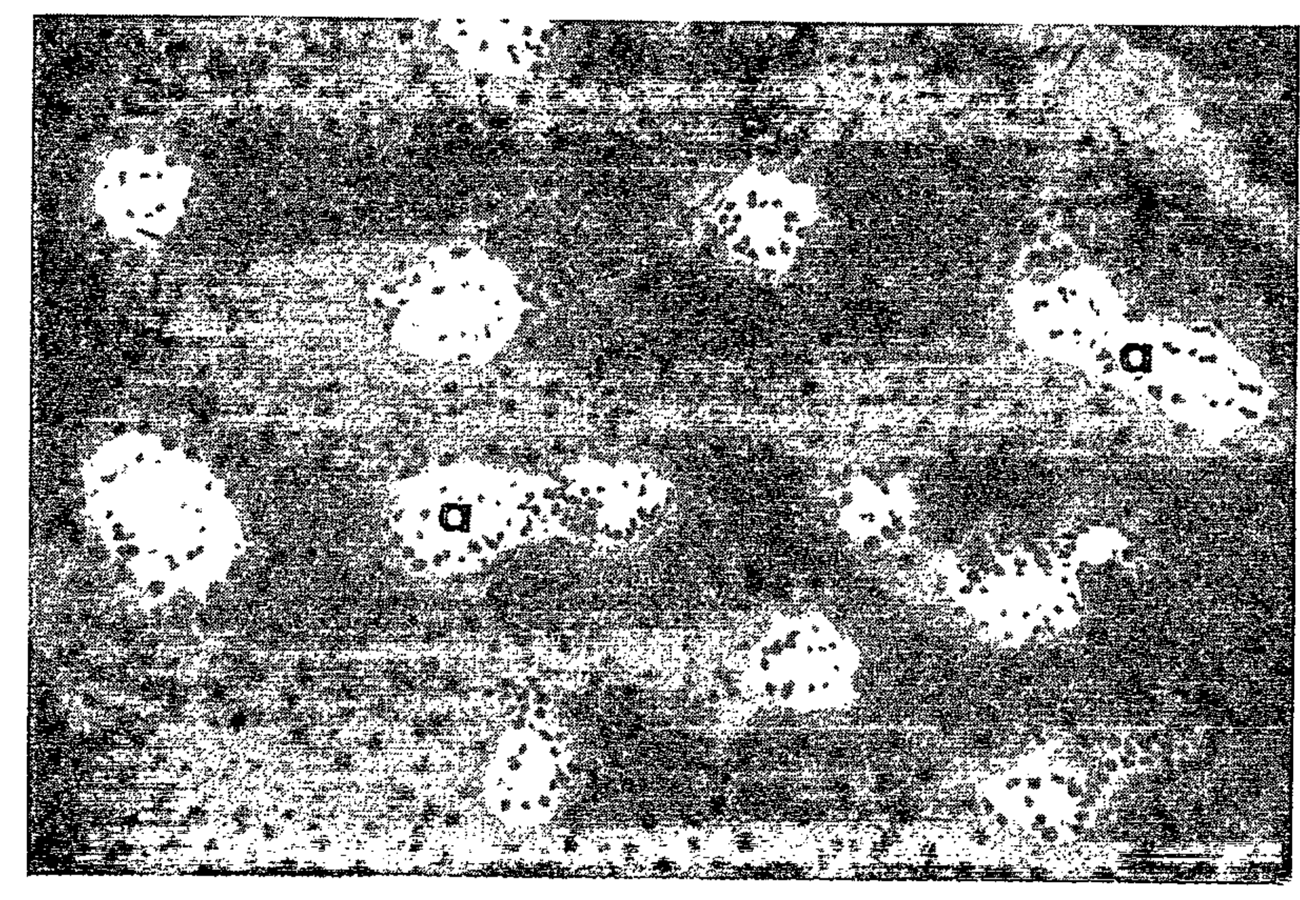


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

Glande rétrolinguale de souris mâle. (G × 36o.)

Fig. 4. — Les acini sont négatifs. Les canaux excréteurs intralobulaires, peu nombreux, présentent des portions positives au-dessus des cellules à grains (*c*) et négatives au-dessus des cellules « striées » (*d*).

Glande sous-parotidienne mâle. (G × 125.)

Fig. 5. — La réaction amylasique est intense au-dessus de la totalité du tissu sous-parotidien (*e*), avec un halo de diffusion de l'enzyme (*f*). *A gauche*, une portion de glande rétrolinguale, sur la partie supérieure du cliché un fragment de glande sous-maxillaire.

tout à fait comparable; les tubes sont toujours plus nombreux chez le mâle, mais un certain nombre d'entre eux ne donnent pas la réaction amylasique et semblent se trouver au repos.

b. Glande rétrolinguale. — On sait que, située à la partie supérieure de la glande sous-maxillaire et enveloppée dans la même capsule fibreuse, la glande rétrolinguale est cependant très différente par sa structure histologique. Elle est formée essentiellement d'acini de type muqueux, reliés par des pièces intercalaires aux conduits excréteurs. Lacassagne et Caussé [2] ont décrit un dimorphisme sexuel de cette glande. En effet, chez les mâles on observe la présence de deux types de cellules dans le revêtement des canaux excréteurs intralobulaires : une majorité de cellules prismatiques « striées » et des cellules, moins nombreuses, à grains de sécrétion. Chez les femelles, ces éléments sécréteurs granuleux n'existent pas à l'état normal, mais peuvent apparaître sous l'action de la testostérone.

En ce qui concerne l'activité amylasique de la glande rétrolinguale mâle, elle est négative dans sa partie acineuse, mais présente une forte activité au niveau des canaux excréteurs intralobulaires (*fig.* 4). Cette activité semble se superposer aux portions tubuleuses renfermant les cellules à grains décrites par Lacassagne. On ne retrouve pas de sécrétion amylasique chez la femelle; cette sécrétion s'observe, en revanche, chez le mâle castré, mais très diminuée, le nombre de cellules sécrétant étant beaucoup plus faible.

c. Glande sous-parotidienne. — Cette glande, en grappe, est accolée à sa partie inférieure à la glande sous-maxillaire; elle est constituée de petits acini groupés autour de nombreux canaux excréteurs. Elle montre, dans les deux sexes, une sécrétion si intense de l'amylase que la localisation cellulaire n'en est pas possible (*fig.* 5). Cette sécrétion ne paraît pas être modifiée chez la Souris mâle castrée.

En conclusion, nos résultats confirment, à l'échelon histologique, les travaux de J. Raynaud, qui observe chez la Souris le parallélisme existant entre les modifications de la structure histologique de la glande sous-maxillaire et l'activité amylasique de la salive.

Ils montrent que le dimorphisme sexuel observé par Lacassagne et Caussé dans la structure histologique de la glande rétrolinguale se traduit aussi par une différence d'activité amylasique.

Ils sont, en revanche, très différents de ceux obtenus chez le Rat par Shear et Pearse. Les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales, dans cette espèce, ne semblent pas produire de l'amylase.

La recherche de la stimulation de la fonction amylasique dans les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales de la Souris, sous l'effet d'hormones diverses, est à l'étude.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) A. LACASSAGNE, *C. R., Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 180, 227 et 539.

(2) A. LACASSAGNE et R. CAUSSÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 525.

(3) Mme RAYNAUD, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 94, 1960, fasc. 4; Mme J. RAYNAUD et R. REBEYROTTE, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 433 et 1061; 229, 1949, p. 84; *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 636.

(4) R. DAOUST, *Exp. Cell. Res.*, 12, 1957, p. 203; R. DAOUST et HARUKO AMANO, *J. Histochem.*, 8, 1960, p. 131.

(5) M. SHEAR et E. PEARSE, *Exp. Cell. Res.*, 32, 1963, p. 174.

(*Laboratoire de Physiologie cellulaire, Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Méthode d'adsorption par les cellules vivantes de substances nécessaires au contrôle de leur activité.* Note (*) de M. **Yves Joseph**, présentée par M. Léon Binet.

Il a été vérifié expérimentalement que les milieux interstitiels sont électropositifs, la cellule possédant une enveloppe positive ainsi qu'il a été démontré par les travaux de Naégeli, Duclos et Helmholzt. Les résultats obtenus confirment l'existence d'un champ semi-conducteur variable selon la différence des échanges par conduction intrinsèque ou extrinsèque. En fait, la polarité permet, dans un sens ou dans un autre, le franchissement de la barrière de potentiel ou de la charge d'espace.

Cette conception nous a amené à considérer l'intérêt que présente, pour un sujet polarisé positivement, une méthode capable de faire absorber par atomisation un flux moléculaire ultra-dispersé chargé négativement. Dans ce cas, le flux moléculaire étant d'un signe négatif opposé au milieu interstitiel intercellulaire facilite la perméabilisation de la membrane au passage des molécules du flux, lui donnant ainsi la possibilité de se fixer directement sur la cellule.

Dans la pratique, le flux moléculaire est obtenu par atomisation de particules ultra-dispersées dont le diamètre est de l'ordre de 1 μ. Le diamètre moyen de ces particules en suspension peut être déterminé au photomicromètre par la méthode des halos de diffraction. L'angle θ sous lequel on voit un anneau dépend du diamètre des particules, de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de l'anneau considéré; cet angle est donné par la formule

$$\theta = \frac{K\lambda}{r},$$

r étant le diamètre moyen des particules et K une constante ne dépendant que de l'anneau considéré.

La méthode consiste donc, après avoir polarisé positivement le sujet, à lui faire respirer simultanément un flux moléculaire ultra-dispersé chargé négativement. Ce flux moléculaire est issu d'une solution soit de potassium glucoheptonate de K en soluté à 26,4 %, soit d'acides aminés.

L'originalité de cette méthode réside dans l'utilisation d'un flux de molécules dispersées comme porteuses de charges électriques, les solutions utilisées présentant le caractère commun d'être à basse résistivité.

Dans la pratique, l'atomiseur canalise le flux vers le sujet qui le respire en présence d'air, ou en présence d'air et d'une certaine quantité d'oxygène; remarque importante surtout pour les sujets âgés, étant donné, ainsi que le signale L. Binet, que la quantité d'oxygène consommée par minute *décroît progressivement au cours de la sénescence* jusqu'à l'âge extrême [1].

Le générateur électrique est un générateur de tension pulsée à fréquence et amplitude réglables. Son pôle négatif est connecté à une électrode inerte plongeant dans la solution; le pôle positif d'une valeur $+ E^n$ est relié au bras ou à la cage thoracique du sujet, zone de conductivité directe à la polarisation des cellules pulmonaires. La canalisation apportant le flux moléculaire est munie de plusieurs électrodes accélératrices reliées électriquement au générateur et peuvent être portées ainsi à des potentiels $+ E^{n-2}$, $+ E^{n-3}$, $+ E^{n-4}$, ...

Mesure de la charge électrique de l'aérosol
(*glucoheptonate de* K).

	Durée de fonctionnements (s).	Potentiel mesuré. (mV).
Électrode plongeant dans le brouillard, mais non dans le liquide	70	100
Électrode plongeant dans le liquide	60	100
Id., après suppression du dispositif « accélérateur ».	120	50
Id., après réutilisation du dispositif « accélérateur ».	90	100

La différence de potentiel est voisine d'une centaine de volts, et sensiblement égale au potentiel nécessaire pour provoquer le stimulus du myocarde par polarisation externe, bien qu'en raison de la faible résistivité de l'épiderme et des muqueuses une semblable différence de potentiel ne soit pas nécessaire.

En effet, dans le cas d'excitation du myocarde il convient de fournir un travail, en d'autres termes une puissance fonction d'un courant. Dans la méthode qui nous intéresse, il ne s'agit au contraire que de polariser et non de produire un travail, le courant de polarisation devant être maintenu nécessairement à des valeurs infinitésimales.

A cet effet, et en vue de maintenir constante la valeur du potentiel de polarisation, une chambre de prise de potentiel est placée sur la canalisation; elle est reliée par l'intermédiaire d'un montage électrométrique amplificateur, la tension et la fréquence des impulsions étant directement asservies et enregistrées.

Il est à noter que cet enregistrement est un contrôle à long terme, permettant de tenir compte des variations dynamiques du sujet et, éventuellement, de sa charge statique au cours d'une séance ou d'un traitement prolongé.

L'expérimentation relatée dans une Note précédente a montré que l'appareil qui vient d'être décrit a permis, à l'aide de ^{42}K, la pénétration dans les tissus de substances introduites par ultradispersion polarisée (2).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) L. Binet, M. Bochet et J. Vallery-Masson, *Revue Française de Gérontologie*, 10, n° 6, décembre 1964.

(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 674.

(*Hôpital Broussais, Service des Isotopes, 96, rue Didot, Paris,* 14e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la polyploïdie et de l'hybridation intraspécifique sur la formule leucocytaire du Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de MM. **Pierre Deparis** et **Jean-Claude Beetschen**, transmise par M. Albert Vandel.

La formule leucocytaire des individus polyploïdes et celle des individus diploïdes provenant du croisement entre souches génétiquement éloignées, présentent dans la plupart des cas un accroissement considérable du nombre des basophiles et une diminution du nombre des neutrophiles.

Les formules leucocytaires des Amphibiens Urodèles n'ont fait l'objet que d'un petit nombre de travaux, portant essentiellement sur *Salamandra salamandra* [(1), (2)] et *Triturus cristatus* (3). Nous avons entrepris l'étude du leucogramme de *Pleurodeles waltlii* pour rechercher des variations éventuelles de la formule leucocytaire chez les individus polyploïdes obtenus dans cette espèce par divers procédés [(4), (5)]. Plusieurs séries diploïdes ont été préalablement étudiées. Tous les animaux examinés ont été élevés dans les mêmes conditions au laboratoire. Ils sont maintenus toute l'année en eau courante et nourris de façon semblable (6).

Les individus métamorphosés et adultes actuellement étudiés se répartissent en onze séries : quatre diploïdes, deux diploïdes hybrides, quatre triploïdes, une tétraploïde. Leur âge s'échelonne entre 1 et 4 ans, sauf pour les animaux d'origine sauvage où il reste indéterminé, et n'a pas eu d'influence apparente sur les formules observées, assez variables dans une même série.

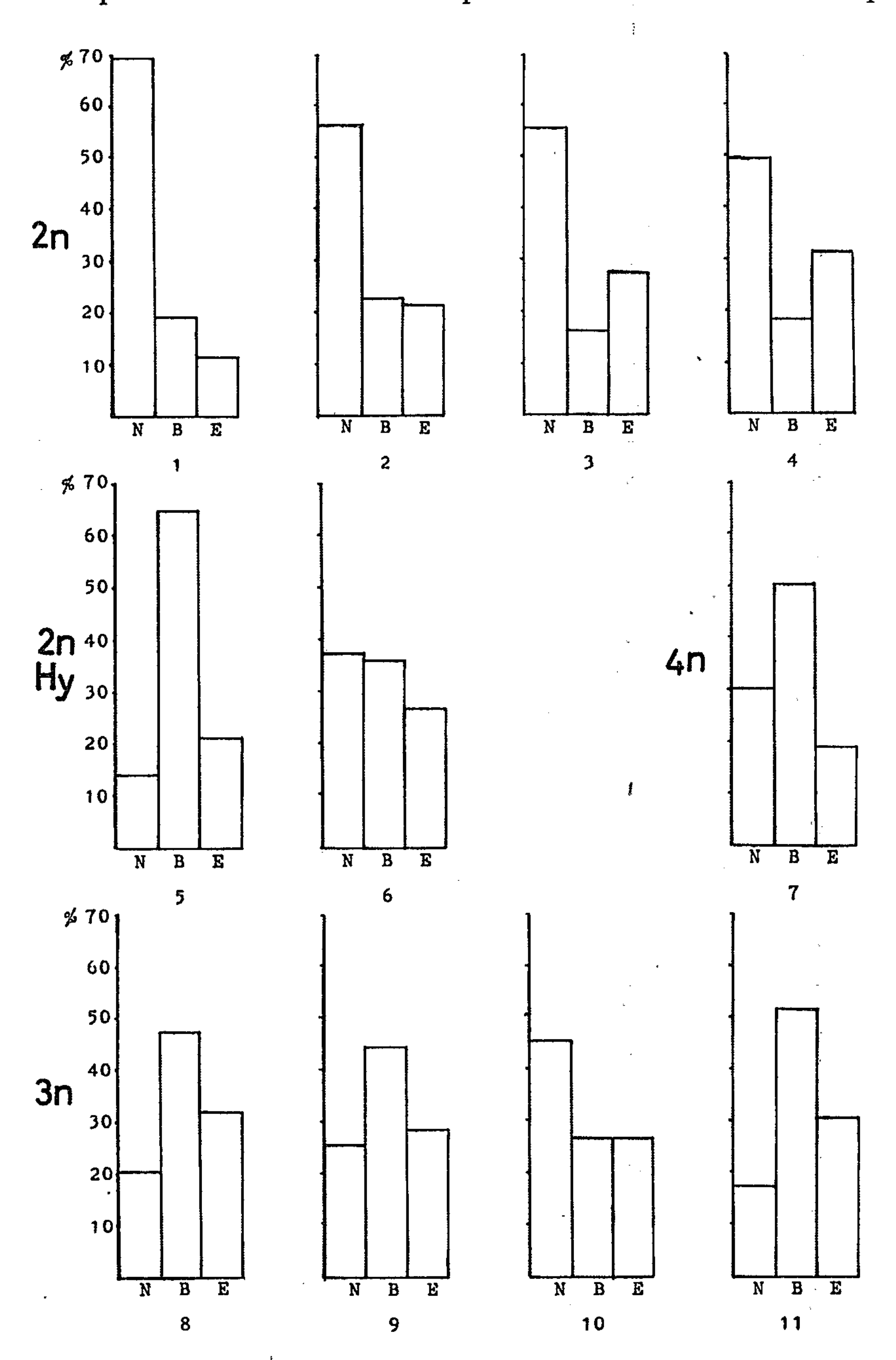
Le nombre d'individus par série a été en général de 10, sauf pour la série CS 62 (20 individus), la série T 62 (7 individus), la série triploïde ($4n \times 2n$) 62-2 (9 individus) et la série tétraploïde (6 individus tous femelles). Il y a en général autant de mâles que de femelles dans chaque série. Les frottis ont été colorés par la méthode de May-Grünwald-Giemsa; les formules leucocytaires portent sur 1000 cellules pour chaque individu.

L'ensemble des résultats est consigné dans un tableau et dans 11 histogrammes correspondant à chacune des séries. Les caractères particuliers de certaines d'entre elles sont mentionnés ci-dessous.

Série diploïde consanguine CS 62. — Elle provient du croisement entre deux individus frère et sœur. Sa formule leucocytaire est peu différente de celle des Urodèles capturés dans la nature.

Séries diploïdes hybrides. — Elles proviennent du croisement entre des individus du stock élevé au laboratoire depuis plusieurs générations et des individus capturés au Portugal (7), conservés au laboratoire dans les mêmes conditions d'élevage depuis 2 à 3 ans. L'une (TP 63) correspond au croisement « ♀ *toulousaine* × ♂ *portugais* », l'autre (PT 63) au croisement inverse.

Séries diploïde et triploïde 584-C-64. — La mère de ces deux séries a été fécondée par un mâle de la série diploïde T 62. Les individus diploïdes



Histogrammes granulocytaires chez 11 séries de Pleurodèles diploïdes et polyploïdes
Le taux des trois types de granulocytes est exprimé en pourcentage du total de ceux-ci afin d'éliminer les différences apportées par les variations du taux des lymphocytes entre les diverses séries (*cf.* tableau).
(N, neutrophiles; B, basophiles; E, éosinophiles).
1, série 2 *n* consanguine CS 62; 2, série 2 *n* T 62; 3, série 2 *n* 584-C-64; 4, série 2 *n* Portugais sauvages; 5, série 2 *n* TP 63; 6, série 2 *n* PT 63; 7, série tétraploïde; 8, série 3 *n* 63; 9, série 3 *n* 60; 10, série 3 *n* 584-C-64; 11, série 3 *n* (4 *n* × 2 *n*) 62-2.

TABLEAU I.

	Désignation de la série et n° de l'histogramme.	Pourcentage des divers types de leucocytes (*). Lymphocytes.	Monocytes.	Neutrophiles.	Basophiles.	Éosinophiles.
Diploïdes.	CS 62 (n° 1)	**51,3**	**1,6**	**32,6**	**9,1**	**5,4**
		30,2-72,4	0,3-8,7	14,1-50	2,2-15,1	0,8-19,5
	T 62 (n° 2)	**53**	**0,3**	**26,1**	**10,5**	**9,9**
		19,5-74,5	0,2-0,7	13,4-73	5,4-17,6	1,9-28
	584-C-64 (n° 3)	**66**	**0,5**	**18,7**	**5,5**	**9,2**
		50 -79,8	0,1-1,1	10,1-36,1	3,4- 7,7	4,7-19,6
	Portugais (n° 4)	**61,3**	**0,3**	**19,1**	**7,2**	**12**
		46,8-73,1	0 -0,7	9,7-31,6	3,8-10,5	6,2-23,5
Diploïdes hybrides.	TP 63 (n° 5)	**64,4**	**0,3**	**4,9**	**22,7**	**7,4**
		56,2-77,5	0,1-0,7	1,4-20,7	17 -30,5	2,2-14,5
	PT 63 (n° 6)	**68,1**	**0,6**	**11,6**	**11,2**	**8,3**
		44,8-78,4	0,3-0,8	4,4-34,9	7,3-18,1	2,9-13,4
Triploïdes.	$3n$ 63 (n° 8)	**71,2**	**0,3**	**5,9**	**13,4**	**9,1**
		45,9-85,4	0 -0,6	2,5-13	8,5-20,4	1,3-26,4
	$3n$ 60 (n° 9)	**42,7**	**0,4**	**14,7**	**25,1**	**16,8**
		30,3-51,5	0,2-0,9	1,5-25,6	16,7-35,2	7,7-21,3
	584-C-64 (n° 10)	**70,1**	**0,2**	**13,6**	**8**	**8**
		58,5-78	0 -0,5	6,2-27,1	2,9-12,8	5,4-12,5
	$(4n \times 2n)$62-2 (n° 11)	**74,9**	**0,1**	**4,3**	**12,8**	**7,6**
		64,4-87,9	0 -0,4	0,8-11,1	6,1-16,3	1,2-11,3
Tétraploïdes.	(n° 7)	**57,6**	**0,3**	**12,8**	**21,3**	**8**
		48,9-65,4	0,1-0,5	4 -24,8	8,7-29,5	1,4-17,3

(*) Pour chaque série, les pourcentages en caractères gras correspondent à la valeur moyenne calculée pour l'ensemble des individus, les pourcentages en caractères ordinaires représentent les valeurs extrêmes individuelles.

et triploïdes obtenus simultanément sont donc génétiquement très proches les uns des autres.

Les séries diploïdes présentent en moyenne une formule leucocytaire proche de celles que d'autres auteurs ont trouvées chez d'autres Amphibiens Urodèles [(1), (2), (3)]. Les variations observées entre nos différentes séries pour certaines catégories cellulaires sont sans doute liées aux caractères génétiques de chacune de ces séries, les conditions d'élevage étant strictement les mêmes. Les valeurs extrêmes portées dans le tableau montrent que la variabilité individuelle du pourcentage des différents leucocytes est souvent très grande.

Les quatre séries triploïdes sont homogènes entre elles, mais présentent cependant une modification essentielle par rapport aux séries diploïdes normales. Le taux des granulocytes neutrophiles est considérablement abaissé alors que celui des granulocytes basophiles augmente au point de devenir supérieur au taux des neutrophiles.

La série tétraploïde présente des modifications identiques.

Les deux séries diploïdes hybrides sont affectées de la même modification que les séries polyploïdes, surtout la série TP 63.

Une comparaison spéciale doit être établie entre les descendants diploïdes et triploïdes de la femelle 584-C. Bien que le phénomène soit moins démonstratif que dans les autres cas, on constate cependant une chute des neutrophiles et une augmentation du taux des basophiles quand on passe de la série diploïde à la série triploïde sœur (comparer les histogrammes nos 3 et 10).

La polyploïdie et l'hybridation intraspécifique sont également à l'origine de modifications des lymphocytes : les grands lymphocytes disparaissent ou sont beaucoup moins abondants que chez les individus diploïdes normaux. Cette modification est très constante dans les différentes séries et particulièrement significative dans le cas des séries sœurs diploïde et triploïde 584-C-64.

Les modifications quantitatives aussi bien que qualitatives du noyau de fécondation provoquent donc des perturbations de la formule leucocytaire et une rupture des proportions normales entre les différentes catégories cellulaires, pour les granulocytes en particulier.

Ce phénomène pourrait avoir effectivement un caractère général en s'étendant à l'hybridation *interspécifique* : l'examen d'un individu adulte du Triton *Triturus blasii*, hybride naturel entre *T. marmoratus* et *T. cristatus*, nous a révélé aussi une forte basophilie. Ce cas particulier fera l'objet d'une étude spéciale.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) N. Lœwenthal, *Bull. Histol.*, 4, 1927, p. 213-217.
(2) M. C. Saint-Girons, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1962, p. 1479-1481.
(3) F. Della Corte, *Atti Soc. Pelor. Sc. Fis. Math. Nat.*, 7, 1962, p. 367-382.
(4) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 94, 1960, p. 12-127.
(5) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3068.
(6) L. Gallien, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 77, 1952, p. 456-461.

(7) Les individus capturés dans la nature nous ont été envoyés par M. le Professeur Xavier-Morato, de la Faculté de Médecine de Lisbonne.

(*Laboratoire de Biologie générale,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PSYCHOPHARMACOLOGIE. — *Action de l'amphétamine et de quelques agents psychotropes sur l'acquisition d'un conditionnement de fuite et d'évitement chez des rats sélectionnés en fonction du niveau particulièrement bas de leurs performances.* Note (*) de MM. **Giorgio Bignami**, **Francesco Robustelli**, **Ivo Janků** et **Daniel Bovet**, Associé étranger de l'Académie.

Administrés à des rats sélectionnés en raison de la lenteur avec laquelle ils acquerraient un conditionnement d'évitement, un ensemble de stimulants centraux appartenant à des groupes pharmacologiques très différents (amphétamine, délysid, nicotine, bénactyzine) ont régulièrement permis d'obtenir une amélioration des performances ainsi qu'une réduction de la durée du réapprentissage dans la séance immédiatement successive.

Au cours d'une étude systématique sur l'action exercée par les médicaments stimulants du système nerveux central sur l'acquisition d'un comportement conditionné, nous avons pu à diverses reprises constater la variété des résultats fournis par différentes souches d'animaux, et la signification que revêt pour chacune d'entre elles le programme de conditionnement mis en œuvre.

L'existence de différences individuelles entre animaux provenant d'un même élevage et sélectionnés en raison des particularités de leur comportement a permis d'isoler deux souches de rats caractérisés respectivement par le niveau particulièrement élevé ou particulièrement bas de leurs performances ([1]).

On a pu en outre reconnaître dans la souche des rats sélectionnés en raison de la difficulté avec laquelle ils acquerraient un conditionnement d'évitement en réponse à un stimulus lumineux, la présence d'un groupe d'animaux caractérisés par : *a.* une incapacité relative à acquérir un conditionnement d'évitement au cours de séances répétées constituées par un nombre limité de cycles (50 stimulus à 30 s d'intervalle); *b.* la lenteur avec laquelle ils acquerraient un conditionnement d'évitement au cours de séances prolongées (240 stimulus successifs); *c.* en dernier lieu une absence apparente de rétention, se traduisant par la constance relative des courbes de conditionnement obtenues au cours des épreuves quotidiennes successives.

Le comportement particulier des animaux sélectionnés pour le niveau spécialement bas de leurs performances nous a incités à étudier sur ce test l'action de quelques médicaments stimulants du système nerveux central, en comparant sur le même animal l'acquisition du comportement conditionné au cours des épreuves de contrôle et des épreuves pharmacologiques.

Matériel et méthodes. — Les expériences ont été réalisées sur des rats dont on a enregistré les réponses de fuite et d'évitement dans une cage

bipartite de Warner, en utilisant le dispositif automatique de programmation et d'enregistrement précédemment décrit ([2]).

Les conditions expérimentales comportent l'emploi d'un stimulus lumineux conditionné (CS) précédant de 5 s le stimulus inconditionné (US) constitué par le passage dans la grille disposée au fond de la cage d'un courant de 1,5 mA, 50 périodes. Le stimulus conditionné, de durée variable, prend fin aussitôt que l'animal réagit par une fuite inconditionnée (UR) ou par un évitement conditionné (CR) du choc en passant alternativement de l'un à l'autre des compartiments.

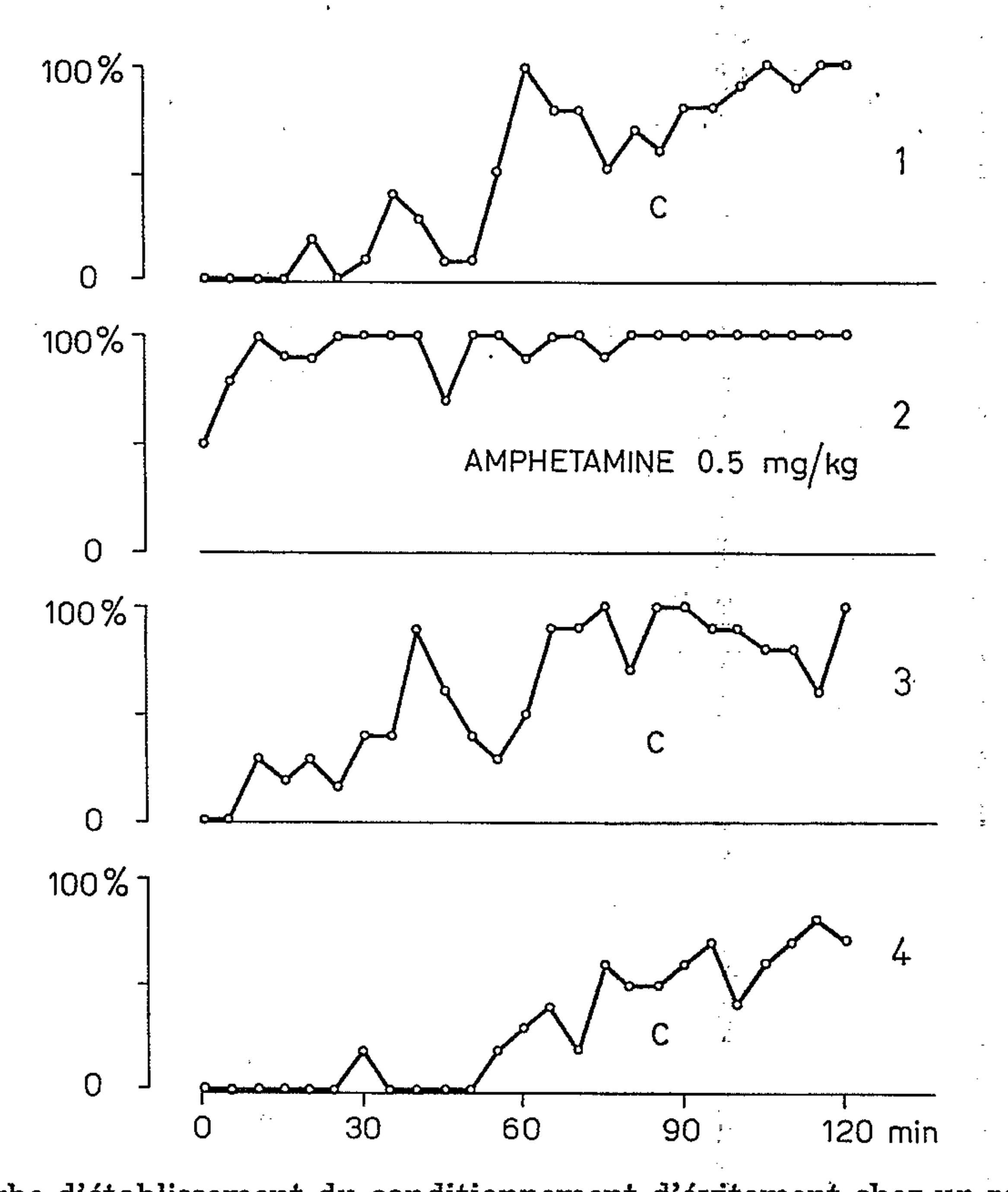


Fig. 1. — Courbe d'établissement du conditionnement d'évitement chez un rat sélectionné en raison du niveau particulièrement bas de ses performances à l'état normal (1, 3, 4) ou à la suite d'un traitement par l'amphétamine (2, 0,5 mg/kg par voie sous-cutanée 30 mn avant l'essai) au cours de quatre épreuves quotidiennes successives.
Chaque point correspond au pour-cent des réponses conditionnées au cours des périodes successives de 5 mn, comportant 10 cycles de conditionnement.

Les animaux sont d'abord soumis aux cinq épreuves quotidiennes de 25 mn chacune (50 essais à 30 s d'intervalle) comme tous les rats provenant de l'expérience de sélection. Au cours des essais qui suivent la durée de l'épreuve quotidienne est élevée à 120 mn (240 essais) et après un nombre variable de ces séances prolongées, seulement les animaux qui présentent une courbe de réacquisition quotidienne suffisamment constante sont utilisés dans les épreuves pharmacologiques.

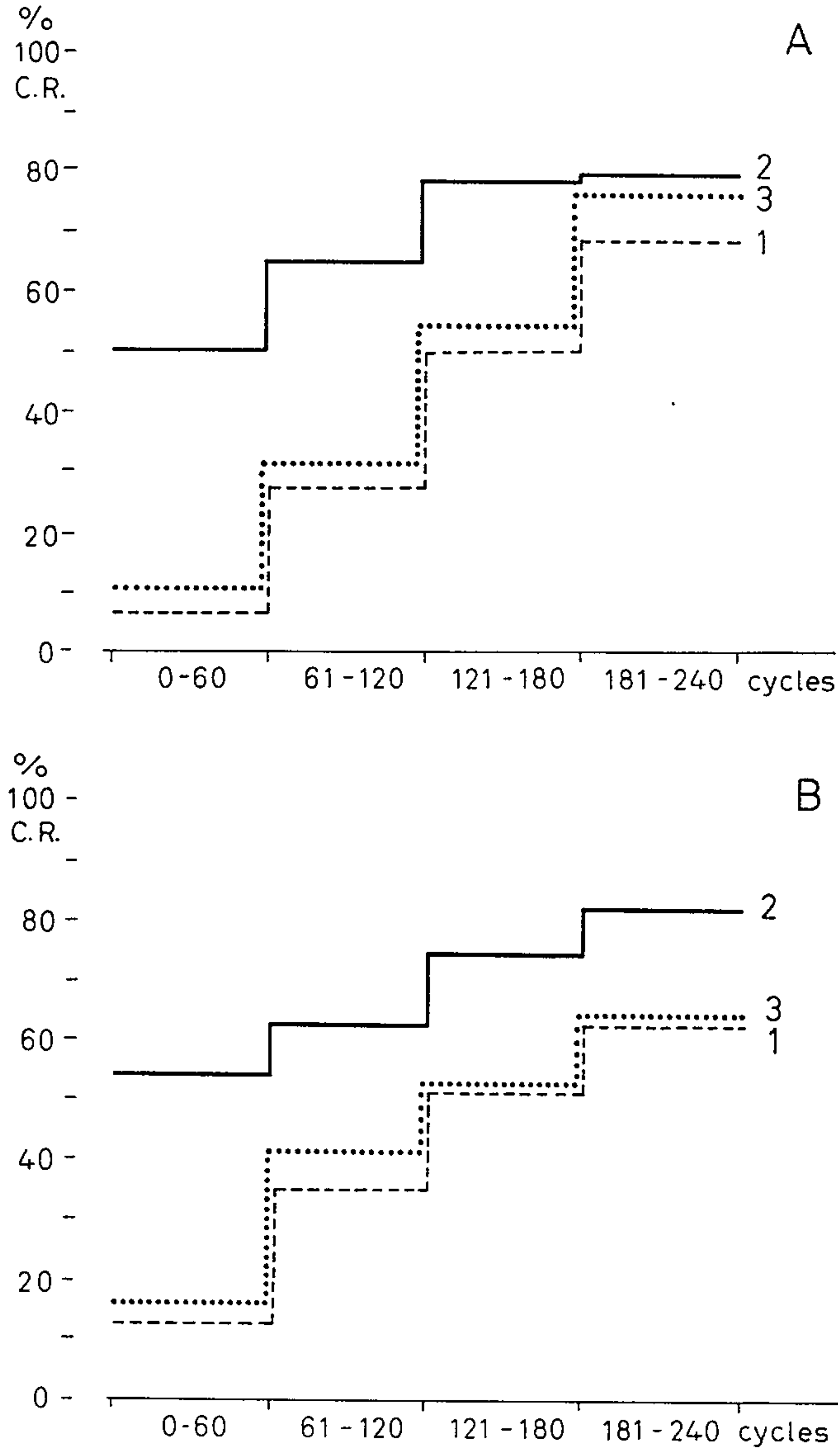


Fig. 2. — Facilitation du conditionnement d'évitement chez un groupe de rats sélectionnés pour le niveau particulièrement bas de leurs performances, à la suite d'un traitement par l'amphétamine (A) et d'une succession de stimulations nocioceptives (B).

Dans chaque graphique, la courbe 2 correspond à l'effet du traitement et les courbes 1 et 3 aux épreuves de contrôle réalisées la veille et le lendemain sur le même groupe d'animaux. Les valeurs correspondent au pour-cent moyen des réponses conditionnées au cours des périodes successives de 30 mn (correspondant à 60 cycles de conditionnement).

A. Effet de l'amphétamine (0,5 mg/kg s. c., injectés 30 mn avant l'épreuve). Moyenne de 10 essais réalisés sur cinq rats (*voir* tableau I).

B. Effet d'une série de chocs électriques (1,5 mA à travers la grille métallique constituant le fond de la cage). Le chocs, identiques aux stimulus nocioceptifs utilisés au cours des épreuves de conditionnement, sont administrés à intervalles de 30 s et se terminent par la réaction de fuite de l'animal de l'un à l'autre des compartiments de la cage. La période de stimulation inconditionnée qui se prolonge pendant 60 mn précède immédiatement l'épreuve de conditionnement à un signal lumineux. Moyenne de huit essais. Les épreuves réalisées à la suite de la stimulation et les épreuves de contrôle présentent des différences significatives en ce qui concerne le nombre des cycles précédant le critère ($p < 0,01$) et le pour-cent des réponses conditionnées ($p < 0,02$).

Ces essais ont été réalisés sur des groupes de quatre et six rats et répétés dans des conditions identiques à environ 8 jours d'intervalle; les résultats des essais comportant l'injection du produit étudié ont été chaque fois comparés à ceux obtenus au cours d'épreuves témoins effectuées les jours immédiatement précédents et successifs. Les produits ont été administrés par voie sous-cutanée 20 à 30 mn (10 mn dans le cas de la nicotine) avant le début de l'essai.

Résultats. — L'administration de nombreux stimulants du système nerveux central durant la période qui précède immédiatement les séances de conditionnement a régulièrement permis d'obtenir une amélioration du niveau des performances et une réduction de la durée du réapprentissage quotidien.

Le tracé de la figure 1 indique pour un de ces animaux, le pourcentage des réponses conditionnées (CR) — par rapport au nombre total des réponses (CR + UR) — au cours des périodes successives qui constituent la séance de 120 mn; alors que l'animal doit, chaque jour « réapprendre » la réaction conditionnée d'évitement, à partir d'un niveau de conditionnement très bas, et après une série de 80 à 120 exercices successifs, un niveau élevé des performances apparaît très rapidement atteint au cours de la séance réalisée sous l'influence de l'amphétamine.

Les résultats statistiquement significatifs concernant le groupe des animaux traités par l'amphétamine, le délysid, la nicotine, la bénactizine et le *n*-éthyl-3-pipéridylcyclopentényl glycolate (ditran) ont été rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Action de quelques agents psychotropes sur les performances des rats soumis à des épreuves quotidiennes de réacquisition du conditionnement d'évitement.

	Dose (mg/kg).	Nombre des essais.	Nombre de cycles précédant le critère (*) (maximum 240). Épreuve témoin.	Épreuve pharmacol.	(**).	Pour-cent de réponses conditionnés (240 cycles de conditionnement). Épreuve témoin.	Épreuve pharmacol.	(**).
Amphétamine (sulfate).....	0,5	10	130,8	52,0	$p<0{,}001$	37,9	67,6	$p<0{,}01$
Délysid..................	0,1	8	174,3	19,7	$p<0{,}01$	31,7	72,5	$p<0{,}05$
Nicotine (base)...........	0,2	12	110,0	33,7	$p<0{,}001$	42,8	77,9	$p<0{,}01$
Bénactizine (chlorhydrate)...	5,0	8	169,1	24,5	$p<0{,}01$	25,9	83,9	$p<0{,}02$
n-éthyl-3-pipéridyl cyclopenténylphényl glycolate (Ditran)...............	5,0	8	161,5	29,8	$p<0{,}01$	24,9	82,5	$p<0{,}02$

(*) Critère constitué par cinq réponses conditionnées successives.
(**) *t* de Student. Méthode des couples; significativité des différences entre moyennes.

Dans le groupe des substances anticholinergiques, une action facilitante a été observée également dans le cas de l'atropine (50 mg/kg), de la scopolamine (0,5 mg/kg), du caramiphène (parpanit, 5 mg/kg) et du trihexyphénidyl (artane, 5 mg/kg).

Discussion. — Les essais pharmacologiques réalisés sur des animaux sélectionnés pour le niveau particulièrement bas de leurs performances et portant sur la réacquisition quotidienne du conditionnement d'évitement, diffèrent nettement de ceux que nous avons nous-mêmes observés dans des conditions expérimentales rigoureusement comparables durant les premières phases de l'acquisition chez les rats « naïfs » et non sélectionnés.

Nos précédentes expériences nous avaient permis de constater qu'une accélération de l'acquisition d'un comportement conditionné au cours des toutes premières phases n'apparaissait qu'à la suite de l'administration de nicotine [(3), (4)] et d'hormones thyroïdiennes (5).

La réacquisition d'un comportement d'évitement dans les conditions très particulières qui viennent d'être rapportées, est au contraire facilitée par des produits appartenant à des séries très différentes et qui paraissent n'avoir en commun que le seul fait d'accroître l'activité spontanée. Il apparaît en particulier que la facilitation observée paraît sous la dépendance d'un mécanisme élémentaire d'éveil et d'alarme qui peut être stimulé par l'administration d'agents exerçant sur l'eeg cortical un effet, qu'ils soient désynchronisants (amphétamine, délysid, nicotine) ou synchronisants (bénactizine, atropine, médicaments du groupe du pipéridylbenzilate).

En ce qui concerne l'action de l'amphétamine nos résultats confirment les observations réalisées par Verhave (6) et Hearst (7) sur le conditionnement opératif d'animaux choisis pour le niveau particulièrement peu élevé de leurs performances.

Il est curieux de noter qu'une simple succession des réactions de fuite déclenchées par une série de chocs électriques sans présentation du signal conditionné lumineux, entraîne par elle-même une facilitation comparable à celle que provoquent certains agents psychostimulants et supprime la période de latence qui précède normalement la réacquisition d'un comportement conditionné au cours des épreuves quotidiennes de réapprentissage. La figure 2 montre l'analogie des résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales par l'administration d'amphétamine et par une série de stimulations inconditionnées. Nos observations rejoignent sur ce point les expériences réalisées par l'un de nous (8) sur l'influence exercée par une série de stimulations sensorielles sur l'action déconditionnante de la chlorpromazine.

D'une manière générale, la comparaison des effets pharmacologiques exercés par différents groupes d'agents stimulants du système nerveux central dans des expériences réalisées dans des conditions expérimentales

rigoureusement comparables, mais sur des souches de rats sélectionnés en fonction de leurs plus ou moins grandes aptitudes, correspond à la pluralité des mécanismes susceptibles d'influencer le comportement de l'animal soumis à une épreuve de conditionnement.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) G. Bignami et D. Bovet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1239.
(2) D. Bovet, G. L. Gatti, J. Pecori-Giraldi et M. Frank, *in* E. Rothlin (Éd.), *Neuropsychopharmacology*, Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 142.
(3) D. Bovet, G. Bignami et F. Robustelli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 778.
(4) F. Bovet-Nitti, *in* U. S. von Euler (Éd.), *Tobacco Alkaloids and related Compounds*, Pergamon, Oxford, 1964, p. 137.
(5) D. Bovet, F. Bovet-Nitti, G. Bignami et O. Orsingher, *in* C. F. Cori, V. G. Foglia, L. F. Leloir et S. Ochoa (Éds), *Perspective in Biology*, Elsevier, Amsterdam, 1962, p. 210.
(6) T. Verharve, *J. exp. Anal. Behav.*, 1, 1958, p. 207.
(7) E. Hearst et R. E. Whalen, *J. comp. physiol. Psychol.*, 56, 1963, p. 124.
(8) I. Janků, *Psychopharmacologia*, 6, 1964, p. 280.

(*Istituto Superiore di Sanità, Roma*
et *Istituto di Farmacologia dell'Università di Sassari.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la nature des liaisons entre les acides guanylique, thymidilique, désoxyribonucléique et des agents mutagènes du type acridine.* Note (*) de MM. **Jules Duchesne** et **Paul Machmer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs mettent en évidence la formation de complexes par transfert de charge entre les acides guanylique, thymidilique et la proflavine, d'une part, et entre le DNA et l'acriflavine, d'autre part. La position des maximums d'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de ces associations est approximativement déterminée.

Ces résultats, tout en confirmant le modèle de Lerman liant l'activité mutagénique à l'intercalation des molécules en cause entre les paires de bases des DNA, en révèlent le mécanisme. Un effet de complémentarité est dégagé qui expliquerait, au moins partiellement, l'origine de la complémentarité du type Watson-Crick.

Récemment, nous avons démontré [(1), (2)] que les constituants du DNA, à savoir les nucléosides et les nucléotides, d'une part, et des agents mutagènes du groupe acridine, d'autre part, sont susceptibles de former des complexes par transfert de charge, en solution avec le chloranile dans le diméthylsulfoxyde, et avec le tétracyanoéthylène dans le tétrahydrofurane, respectivement.

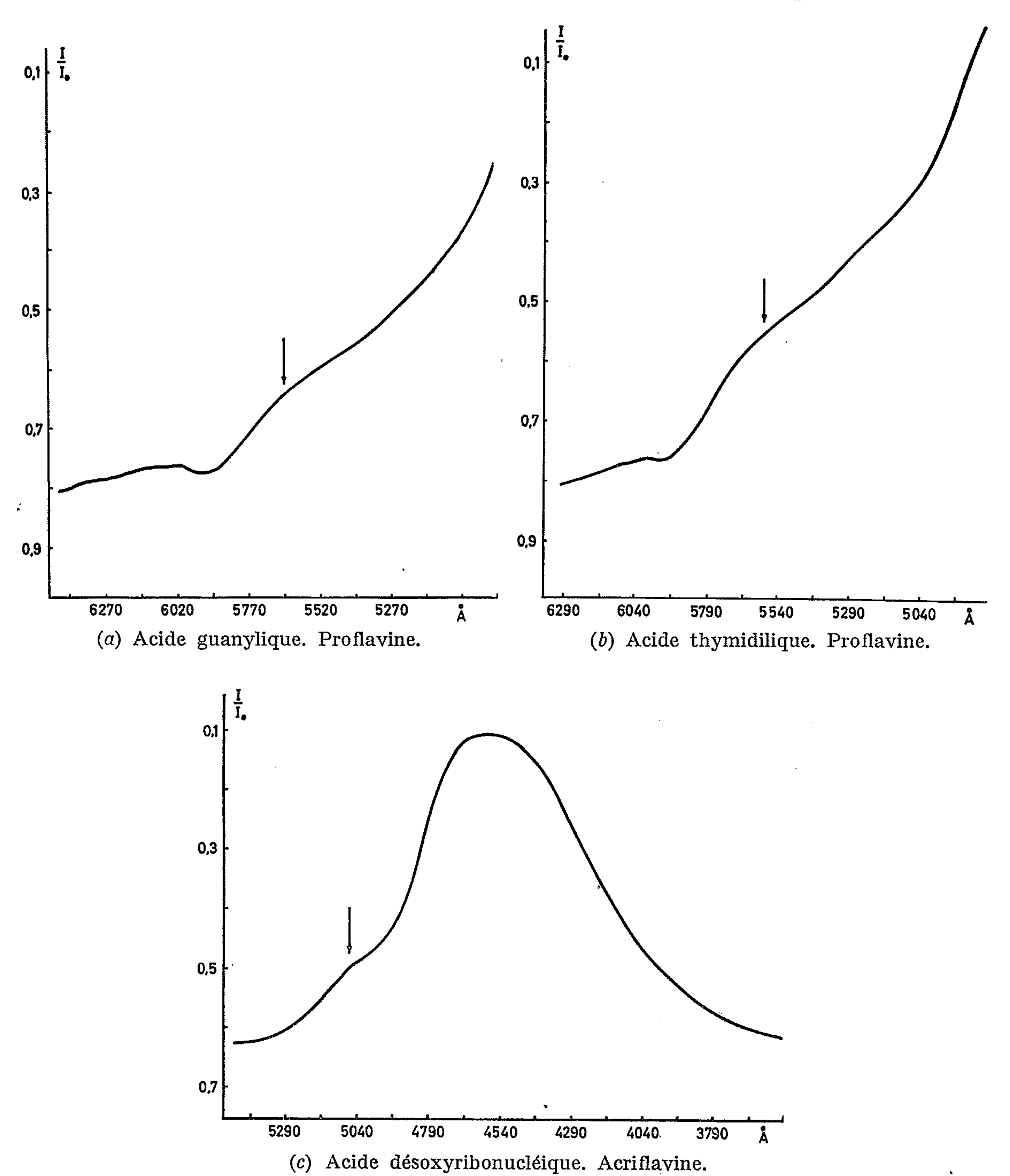
Ces résultats nous ont incités à examiner si des complexes par transfert de charge ne pourraient être identifiés lorsqu'on met en présence le DNA ou ses constituants, et des agents mutagènes, tels que la proflavine et l'acriflavine, Dans ce but, des solutions saturées d'acides guanylique et thymidilique, en présence de proflavine à la concentration de 0,21 mg/ml, ont été réalisées dans le diméthylsulfoxyde. D'autre part, on a préparé une solution aqueuse de DNA fibreux de thymus de veau (poids moléculaire : $\sim 5.10^6$), à une concentration de 0,2 mg/ml, en présence d'acriflavine et de NH_4Cl, aux concentrations respectives de 0,26 et 5,3 mg/ml. Dans les deux premiers cas, on a assisté, en 72 h environ, à un virage progressif du jaune au brun des solutions maintenues à la lumière diffuse. Dans le dernier cas, la solution étant dans l'obscurité pendant 48 h, aucun changement notable de couleur n'a pu être détecté visuellement.

La figure 1 représente les spectres des trois solutions obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Cary, modèle 10. On observe, dans chaque cas, superposée à la bande intense de la proflavine ou de l'acriflavine, une nouvelle bande faible, qu'on peut identifier avec une bande de transfert de charge, dont les maximums sont situés approximativement à 5 650, 5 600 et 5 060 Å respectivement, mais dont les largeurs totales ne peuvent être estimées.

Par ailleurs, en tenant compte des coefficients d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée et de la plus basse orbitale moléculaire libre de la proflavine, qui sont respectivement égaux à 0,40 et —0,41, et des coefficients correspondants de la guanine, 0,307 et — 1,050, et de la thymine,

0,510 et — 0,958 ([3]), on peut présumer, si le transfert est lié à un électron π, que l'agent mutagène est, en fait, le composant accepteur.

Il est important de remarquer ici que nous n'avons réussi à observer de complexes par transfert de charge, ni dans le cas de l'acide adénylique, ni dans celui de l'acide cytidilique. Ceci pourrait peut-être indiquer un effet



(a) Acide guanylique. Proflavine.

(b) Acide thymidilique. Proflavine.

(c) Acide désoxyribonucléique. Acriflavine.

Fig. a, b et c. — Spectres de transfert de charge.

de complémentarité dans l'action des agents mutagènes dans le genre de celui que nous avons déjà observé dans le cas des interactions entre les nucléosides, les nucléotides, d'une part, et le chloranile, d'autre part ([1]). On obtiendrait ainsi la confirmation d'un principe justifiant la complémentarité au sens de Watson-Crick ([4]).

En outre, les résultats actuels confirment non seulement la validité du modèle de Lerman ([5]), selon lequel l'activité mutagénique des molécules du type acridine est liée à l'intercalation de celles-ci entre les paires de bases des DNA, mais aussi établissent que la stabilisation de l'association est, au moins partiellement, régie par un transfert de charge, qui agit préférentiellement au niveau de la guanine ou de la thymine.

Comme ni l'acide adénylique, ni l'acide cytidilique n'ont donné de résultats jusqu'à présent, et que les délais de formation avec les acides guanylique et thymidilique sont approximativement égaux, il n'est pas encore possible d'inférer s'il existe un site préférentiel des agents mutagènes, soit au niveau de la paire guanine-cytosine, soit au niveau de la paire adénine-thymine, dans le DNA.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) J. Duchesne, P. Machmer et M. Read, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2081.
([2]) P. Machmer et J. Duchesne, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3775.
([3]) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Interscience, New York, 1963.
([4]) J. D. Watson et F. H. C. Crick, *Nature*, 171, 1953, p. 737 et 964.
([5]) L. S. Lerman, *J. Cell. Comp. Physiol.*, suppl. 1, 1964, p. 1.

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

BIOCHIMIE. — *Étude sur les glycoprotéides. Mise en évidence d'une liaison de l'acide aspartique avec le groupement mucopolyosidique dans la transferrine humaine.* Note (*) de M[lle] **Geneviève Spik**, MM. **Michel Monsigny** et **Jean Montreuil** ([1]), présentée par M. Jean Roche.

Les auteurs ont isolé des hydrolysats pronasiques de la transferrine humaine un glycoprotide dont la dégradation enzymatique par la leucine-aminopeptidase conduit à un glyco-aminoacide dans lequel l'acide aspartique est conjugué au groupement glucidique.

Depuis les premiers travaux de Yamashina et coll. ([2]) sur l'ovalbumine et sur l'orosomucoïde, l'emploi de la pronase, enzyme protéolytique de *Streptomyces griseus* ([3]), a été généralisé et a reçu de nombreuses applications dans les études concernant la nature du point d'attache glucide-protéine dans les glycoprotéides. Dans une première série de recherches, nous avons utilisé, en le modifiant, le procédé décrit par Yamashina et coll., pour étudier la structure de l'ovomucoïde et nous avons précisé la nature des acides aminés et des oses impliqués dans la liaison mucopolyoside-protéine dans ce glycoprotéide ([4]). Nous avons appliqué à la transferrine humaine le même mode opératoire.

Mode opératoire. — 10 g de transferrine humaine ([5]) dissous dans 2 l d'une solution d'acétate de calcium 0,01 M sont hydrolysés par 100 mg de pronase, à pH 8 et à 37°C, pendant 2 jours. Le pH est maintenu constant pendant toute la durée de l'hydrolyse par l'addition de soude 0,5 N effectuée à l'aide d'un pH-stat (Radiometer Titromatic TTT 1). L'hydrolysat, préalablement ajusté à pH 4,5 avec de l'acide acétique, est concentré à 100 ml et additionné, à pH 4,5, de 10 vol d'éthanol absolu. Après un repos de 18 h à 0°C, le précipité formé est recueilli par centrifugation et soumis à une nouvelle action de la pronase (trois hydrolyses sont effectuées, au total). Le précipité obtenu après la troisième digestion est dissous dans 100 ml d'eau distillée et débarrassé des protéides par l'addition de 100 ml d'une solution d'acide trichloracétique à 10 % (p/v). Au bout de 1 à 2 h, le précipité est éliminé par centrifugation et la solution surnageante est purifiée par un passage sur échangeurs de cations (Dowex-50 × 8; mesh 25-50; forme *acide*; 2,5 × 40 cm) et d'anions (Duolite A-40; mesh 25-50; forme *formiate*; 2,5 × 40 cm). Le liquide effluent, ramené à un volume de 10 ml, est soumis à la chromatographie sur Sephadex G-25 (2 × 30 cm). On obtient, de cette manière, une fraction glycopeptidique, souillée de peptides, qui est purifiée par chromatographie préparative sur papier exempt d'acides aminés (papier Macherey-Nagel 807) dans le système-solvant *n*-butanol-acide formique-eau (75 : 15 : 10), puis par électrophorèse préparative des composés immobiles en chromatographie, dans un tampon de pH 3,9 (pyridine-acide acétique-eau) (3 : 10 : 387).

Résultats. — Trois fractions sont ainsi isolées dont deux sont de nature peptidique. La troisième, la plus importante, est constituée par un glycopeptide dont la composition est précisée dans le tableau ci-dessous.

	Composition	
	centésimale.	molaire.
Oses	48,2	12
N-acétylglucosamine	25	10
Acide N-acétylneuraminique	20,6	3
» aspartique	5,37	2,2
Sérine	1,50	0,85

Structure du glycopeptide. — La structure du glycopeptide a été déterminée de la manière suivante :

1° L'application de la méthode de dinitrophénylation de Biserte et Osteux ([6]) démontre qu'un résidu d'acide aspartique se trouve en position N-terminale.

2° La dégradation récurrente du glycopeptide par la leucine-amino-peptidase libère un résidu d'acide aspartique et le résidu de sérine. L'électrophorèse préparative à pH 3,9 de l'hydrolysat permet d'isoler un glyco-amino-acide dont le seul acide aminé constituant est l'acide aspartique (1 résidu pour 10 résidus d'osamines).

3° Le glycopeptide résiste à l'action de la soude 0,5 N pendant 24 h à 20°C. Il ne possède donc ni liaison ester, ni liaison o-séryl-osidique (Anderson et coll.) ([7]).

Ces résultats sont en faveur du schéma de structure suivant :

Asp → Ser → Asp → Mucopolyoside,

Conclusions. — La présence, dans la transferrine humaine, d'une liaison de l'acide aspartique et du mucopolyoside a été posée en hypothèse par Jamieson ([8]) dans un récent travail. Cet auteur a en effet isolé par chromatographie sur Sephadex G-25 une fraction glycopeptidique dans laquelle les rapports molaires oses : N-acétylglucosamine : acide N-acétylneuraminique sont de 12 : 10 : 4; l'acide aspartique est le principal amino-acide; le DNP-glycopeptide donne par hydrolyse de l'acide DNP-aspartique et l'hydrolyse chlorhydrique du glycopeptide libère une molécule d'ammoniaque par molécule d'acide aspartique. La chromatographie sur DEAE-cellulose de cette fraction « Sephadex » fournit deux glycopeptides de composition différente qui renferment, en proportions sensiblement équimoléculaires, l'un de l'acide aspartique, de la lysine et du glycocolle, l'autre de l'acide aspartique, de la sérine et du glycocolle. Selon Jamieson, ces résultats sont en faveur d'une liaison asparaginyl entre le polysaccharide et la protéine dans la transferrine humaine. Nos résultats apportent des arguments nouveaux qui confirment nettement et précisent cette conclusion.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. Francis Decamps.

(2) K. IZUMI, M. MAKINO et I. YAMASHINA, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 196; I. YAMASHINA et M. MAKINO, *J. Biochem.*, 51, 1962, p. 359; K. IZUMI, M. MAKINO et Y. YAMASHINA, *J. Biochem.*, 51, 1962, p. 365; I. YAMASHINA et K. IZUMI, *in* F. EGAMI et Y. OSHIMA, *Biochemistry and Medecine of Mucopolysaccharides*, Mazuren, Tokyo, 1962, p. 39.

(3) M. NOMOTO et Y. NARAHASHI, *J. Biochem.*, 46, 1959, p. 839.

(4) J. MONTREUIL, G. BISERTE et A. CHOSSON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3372.

(5) Behringwerke, Marburg-am-Lahn.

(6) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.

(7) B. ANDERSON, N. SENO, P. SAMPSON, J. G. RILEY, P. HOFFMAN et K. MEYER, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2716.

(8) G. A. JAMIESON, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 17, 1964, p. 775.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

CANCÉROLOGIE. — *Action du* N-*monométhyl* 3.5-*diméthylbenzhéparide-amide et de l'o-p'-dichlorodiphényldichloroéthane, seuls ou associés, sur la cancérisation du foie du Rat par le p-diméthylaminoazobenzène.* Note (*) de M. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie, et Mme **Lucienne Hurst**.

A la suggestion de M. Velluz, nous avons essayé l'action, sur la cancérisation du foie du Rat, par le *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB), d'un dérivé de l'héparine (qu'il nous a fourni) : le N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide-amide (BHA) ([1]).

Deux des trois expériences ici rapportées ont consisté à nourrir des rats Wistar mâles avec notre régime semi-synthétique habituel, carencé en protéines et en vitamines, dans lequel avaient été incorporés 0,2 g de BHA et 0,6 g de DAB par kilogramme. Pour un des deux lots d'animaux, cette nourriture contenait, en outre, 0,6 g/kg d'*o-p'*-dichlorodiphényldichloroéthane (*o-p'*-DDD). Dans la troisième expérience, au régime alimentaire de base avait été ajouté uniquement 0,6 g/kg d'*o-p'*-DDD.

1. De 12 rats, d'un poids moyen de 320 g, qui avaient absorbé quotidiennement du DAB + BHA et ont été sacrifiés après 15, 36, 107, 142, 182, 198, 242, 261, 278, 289 et 315 jours de traitement, un seul était mort spontanément le 256e jour.

Les principales constatations, faites chez ces animaux au cours de l'expérience, ont été les suivantes :

a. forte augmentation des dépôts graisseux, malgré une perte de poids progressive pendant les six premiers mois;

b. foie d'aspect et de poids restant sensiblement normaux pendant 6 mois, devenant granuleux, avec augmentation du poids pendant les trois mois suivants, pour redevenir apparemment normal ensuite. Histologiquement, forte congestion immédiate, avec gonflement des cellules endothéliales des sinusoïdes, et formation d'amas d'éléments lympho-histiocytaires autour des conduits des espaces portes. Apparition, après un mois, d'un réseau discontinu de cellules ovales d'origine biliaire. Ce réseau est devenu presque continu autour des lobules au 6e mois, mais sans réaction conjonctive; dégénérescence graisseuse de nombreux hépatocytes et petits foyers de régénération à partir des cellules ovales. Tendance à la normalisation du parenchyme hépatique au 7e mois, aboutissant à une réparation presque totale. Au 11e mois, absence de cirrhose et de prolifération biliaire, raréfaction et même disparition des cellules ovales; mais persistance de la forte congestion, avec petits foyers de nécrose;

c. atrophie variable des testicules à partir du 4e mois, avec altérations dégénératives de la lignée séminale, pouvant aller jusqu'à la disparition de celle-ci. Mais maintien de la glande interstitielle qui donne l'impression d'être hypertrophiée en cas de forte atrophie des tubes séminaux;

d. surrénales normales;

e. pas de signe d'hémochromatose, pas de rétention de fer dans les cellules de Kupffer du foie.

2. Neuf des dix rats ayant reçu, outre du DBA et du BHA, de l'*o*-*p*'-DDD ont été sacrifiés après 20, 43, 90, 154, 216, 286, 314, 335 et 361 jours; un seul était mort spontanément au 330e jour. Les principales constatations, faites chez ces animaux au cours de l'expérience, ont été les suivantes :

a. dépôts graisseux constamment présents et habituellement plus développés que chez les animaux du lot précédent. L'état général a été moins touché et l'amaigrissement moindre;

b. le foie a conservé un aspect normal jusqu'au 11e mois. A la surface de celui des quatre derniers animaux, on notait un aspect faiblement granuleux, avec quelques micro-kystes, parfois localisés sur un seul lobe. Les changements histologiques initiaux consistaient, outre une forte congestion, en une légère réaction hématopoïétique (amas disséminés de quelques cellules d'aspect érythroblastique et même de rares mégacaryocytes). Au début du 8e mois, il existait de la dégénérescence graisseuse de certains hépatocytes, alors que chez la plupart le glycogène était abondant; quelques petits kystes biliaires plus ou moins ramifiés en une amorce de cholangiectasie. Au 10e mois seulement, un petit réseau de cellules biliaires néoformées avait tendance à circonscrire les lobules; l'architecture générale du parenchyme étant conservée, sans aucune fibrose. Chez le seul rat de 335 jours, il y avait une néoformation de petits tubes en quelques petits amas adénomateux;

c. le maintien intégral de la structure des testicules s'oppose à ce qui s'observe dans toutes les expériences ayant permis de prolonger anormalement la résistance au DAB par le moyen d'un inhibiteur. Non seulement la spermatogenèse est intégralement conservée, mais la glande interstitielle présente une hypertrophie dont la réalité ne peut plus être mise en doute. Des signes de forte activité fonctionnelle sont constatés, non seulement dans les cellules de cette glande, mais dans celles des vésicules séminales et de la prostate;

d. dans le cortex surrénalien existent de petits foyers de régression ou même de nécrose de travées des zones fasciculée et réticulée. Mais, à partir du 6e mois, alors que le poids de l'organe s'élève, l'épaississement de la glomérulaire, la fréquence de petits amas de cellules intracapsulaires et de nodules extracapsulaires, l'abondance des noyaux dans la zone de

transition interglomérulo-fasciculée, peuvent être interprétés comme des signes de régénération;

e. l'hypertrophie de la rate en pigments ferrugineux, la présence de fer dans le système réticulo-endothélial du foie, confirment ce qui avait déjà été signalé ([2]), que *l'o-p'*-DDD associé au DAB est un agent d'hémochromatose.

3. L'expérience ayant consisté à donner *per os* seulement de l'*o-p'*-DDD à 10 rats allait, de plus, confirmer une action tardive mais très importante de cette drogue sur le testicule.

Ces animaux ont été sacrifiés après 24, 35, 98, 140, 171, 271, 306, 348, 413 et 469 jours de traitement.

Les faits suivants ont été observés :

a. en dépit d'une légère perte de poids ayant persisté jusqu'au 5e mois (compensée par une reprise dans les mois suivants), une augmentation des dépôts adipeux, encore plus marquée que dans les deux expériences précédentes, a été trouvée à l'autopsie de tous les animaux;

b. pas de modification de l'architecture du foie; rien d'autre à signaler que des degrés variables de congestion et de surcharge lipidique; abondance du glycogène;

c. la taille et le poids des testicules sont augmentés. L'activité de la spermatogenèse et de la sécrétion des cellules de Leydig est marquée et reste telle pendant les six premiers mois. Mais un changement caractéristique commence à se manifester à partir du rat de 271 jours. Ce ne sont d'abord que des signes histologiques discrets portant simultanément : 1° sur l'épithélium séminal (quelques cytolyses de spermatogonies et de spermatocytes, avec même début de dépeuplement dans quelques tubes les plus périphériques); 2° sur la glande interstitielle qui commence à s'hypertrophier; 3° sur l'albuginée qui s'épaissit, en même temps que la paroi de plusieurs veines du parenchyme glandulaire; il semble qu'on puisse attribuer à des troubles circulatoires, un œdème qui distend les espaces intertubulaires.

On se bornera à simplement mentionner ici l'aggravation progressive de ces lésions, aboutissant à la stérilisation de la lignée, à la formation de tumeurs de la glande interstitielle et à la dégénérescence de la média de plusieurs veines;

d. les altérations des zones fasciculée et réticulée du cortex surrénalien sont présentes. Mais, à partir du rat de 271 jours surtout, les amas intra- et extracapsulaires de cellules glomérulaires sont développés;

e. contrairement à ce que l'on attendait, l'*o-p'*-DDD, à lui seul, n'a pas provoqué un état d'hémochromatose : pas d'hypertrophie de la rate, pas de dépôt de fer dans les cellules de Kupffer.

Conclusions. — 1° Le N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide-amide freine l'action cancérogène du DAB sur le foie du Rat.

2° L'association de cette amide avec l'*o*-*p*'-DDD ralentit encore plus les manifestations de l'intoxication; si bien que l'absorption quotidienne de l'hépatocancérogène pendant un an n'a pas provoqué de tumeur.

3° Après plusieurs mois d'administration de *o*-*p*'-DDD seul, de graves changements apparaissent dans le testicule : stérilisation de la lignée séminale, et hypertrophie de la glande interstitielle allant jusqu'à la formation de tumeurs. Ces changements coïncident avec des lésions dégénératives de la paroi de quelques-unes des veines du testicule.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) C. Plotka, R. Bucourt et J. Pottier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5239.

(2) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4415.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 21 AVRIL 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **Bernard Halpern**, au nom du Comité chargé d'organiser un colloque qui aura lieu au Collège de France du 28 juin au 3 juillet 1965 pour commémorer le centenaire de la publication de l'ouvrage de Claude Bernard : *L'introduction à l'étude de la médecine expérimentale*, invite l'Académie à s'y faire représenter. MM. **Robert Courrier** et **Bernard Halpern** sont désignés.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Gougenheim** présente l'ouvrage suivant intitulé : *Année géophysique internationale. Expédition internationale de l'Océan indien. Recueil des cartes.* 1965.

M. **Georges Bouligand** fait hommage de son ouvrage : *De l'abstraction mathématique aux mathématiques vivantes.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annales de l'Institut Henri Poincaré.* Nouvelle série, vol. I, nos 1 à 4, 1964 et vol. II, no 1, 1965; Section A : *Physique théorique.* Vol. I, nos 1 et 2, 1964; Section B : *Calcul des probabilités et statistique.*

2° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapports C. E. A., no 2.596 : *Cinétique de la réaction de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur l'uranium*, par Jean-Paul Santon (Thèse, Grenoble); no 2.629 : *Détection du tritium atmosphérique par scintillation. Évolution de sa concentration en France*, par Roland Bibron (Thèse, Paris); no 2.715 : *Étude comparée du comportement au fluage de l'uranium α mono et polycristallin*, par Jean-Pierre André (Thèse, Paris); no 2.721 : *Essai d'analyse absolue par spectrométrie de masse à étincelles*, par Michel Desjardins (Thèse, Grenoble).

3° *Trois modalités d'action des anticorps en immunologie virale*, par FRANCIS ROGER et ANNIE ROGER (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) [1].

4° *Ce que pensaient de la Lèpre les médecins qui ont servi en Guyane au XVIIIe siècle*, par JEAN CHAÏA.

5° *Monsieur Deslandes (André-François Boureau-Deslandes)*, 1689-1757, par C. LAURENT.

6° *Adrien de Jussieu* (1791-1853). *Sa vie, son œuvre scientifique, ses amitiés littéraires*, par JEAN THÉODORIDÈS.

7° *Encyclopédie du froid. La conservation par le froid des Poissons, Crustacés et Mollusques*, par FRANCE SOUDAN avec la collaboration de MICHEL BÉNÉZIT.

8° *Mental Growth. A study of changes in test ability between the ages of nine and sixteen years*, by GÖSTA W. BERGLUND (Thèse, Uppsala).

9° *Potential evapotranspiration. Some considerations on penman method a simpler and more accurate formula « stomatic » evaporimeter*, by J. PAPADAKIS.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

(1) t. 259, 1964, p. 2571.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Méthodes fonctorielles sur l'axiomatique des systèmes de générateurs, des rangs, etc.* Note (*) de M. **Pierre Robert**, présentée par M. René Garnier.

Ayant précisé le langage fonctoriel utilisé pour les structures ensemblistes, on étudie la structure de φ-espace [1] selon Bourbaki [2]. Les notions de circuit et pseudo-circuit simplifient certaines questions et seront fort utiles.

1. Catégories ensemblistes et structures.

1.1. Définition 1. — *Ens* étant la catégorie des ensembles, on appelle *catégorie ensembliste* tout terme (C, S) formé d'une catégorie C et d'un *foncteur* S *fidèle* de C dans *Ens*. S est appelé le foncteur d'oubli et, A (resp. u) étant un objet (resp. morphisme) de C, SA (resp. Su) est l'ensemble (resp. l'application) *sous-jacent(e)* à A (resp. u).

Soient (C, S), (C', S') et F un foncteur de C dans C' :

1° F est dit *ensembliste* (ens.) si $S' \circ F = S$;

2° F est dit *quasi-ensembliste* (q.-ens.) s'il existe un foncteur F_1 : $S(C) \to S'(C')$ tel que : $S' \circ F = F_1 \circ S$ (F_1 est alors dit associé à F), i. e. si et seulement si :

(Q. E.) Pour tout ensemble A, $S'(F(S^{-1}(A)))$ contient *un ensemble au plus*.

Un foncteur F q.-ens. est *déterminé* par F_1 et $A \to FA$ (transformés des objets); et en particulier un foncteur F ens. est déterminé par $A \to FA$ ($F_1 = 1_{Ens}$). Si F est fidèle (resp. pleinement fidèle; resp. inversible à gauche; resp. inversible, etc.), F_1 l'est aussi et $(F^{-1})_1 = (F_1)^{-1}$.

Un foncteur F de (C, S) dans (C', S') est un E-*isomorphisme* ou isomorphisme ens. (resp. Q. E.-*isomorphisme* ou isomorphisme q.-ens.) si F est un isomorphisme de C sur C', et si F et F^{-1} sont ens. (resp. q.-ens.). D'où (C, S) et (C', S') E-isomorphes (resp. Q. E.-isomorphes).

Nat (C, C') étant la catégorie des foncteurs de C dans C', Nat $((C, S), (C', S'))$ en est la sous-catégorie pleine dont les objets sont les foncteurs q.-ens.

1.2. *Réduction et équivalence de catégories (ensemblistes).* — On appelle *catégorie réduite* de C toute sous-catégorie pleine C_0 de C telle que deux objets de C_0 ne soient jamais isomorphes, mais que tout objet A de C soit isomorphe à un objet A_0 (alors unique) de C_0. Si l'on fixe pour chaque

objet A de C un isomorphisme i_A de A sur A_0 (i_A est l'unité si $A = A_0$), alors :

P : $A \to A_0$ et $(u : A \to B) \to (i_B \circ u \circ i_A^{-1} : A_0 \to B_0)$ est un foncteur *pleinement fidèle* de C sur C_0 tel que $P \circ P = P$. Or : C_0 est unique à un isomorphisme près, et P est unique à un isomorphisme de Nat (C, C_0) près. D'où *la catégorie réduie* C_0 *de* C *et le foncteur projection canonique* P *de* C *sur* C_0.

Card est la catégorie réduite de *Ens* dont les objets sont les cardinaux et Π est le foncteur projection canonique de *Ens* sur *Card*.

Soit (C, S). Une C_0 réduite de C est ensembliste pour S′ restriction de S et (C_0, S_0), où $S_0 = \Pi \circ S'$ est une catégorie ensembliste telle que toute projection canonique P de C sur C_0 soit q.-ens. On démontre alors que :

1° (C_0, S_0) est unique à un Q. E.-isomorphisme près;

2° S_0 est unique à un isomorphisme près de Nat (C_0, Ens);

3° P est unique à un isomorphisme près de Nat $((C, S), (C_0, S_0))$. D'où *la catégorie réduite* (C_0, S_0) *de* (C, S) et *le foncteur projection canonique* (*q.-ens.*) P.

Deux catégories (resp. ensemblistes) sont dites *équivalentes* si leurs catégorie réduite sont isomorphes.

1.3. *Catégories structures.*

Définition 2. — Une catégorie structure est une catégorie ensembliste (C, S) vérifiant l'axiome :

(TO) (transport d'objets) : Pour tout objet A de C, pour tout ensemble E et toute bijection u de SA sur E, il existe un objet *unique* uA de C et un isomorphisme $u' : A \to uA$ tels que :

$$(SuA) = E \quad \text{et} \quad Su' = u \quad (\text{donc } u' \text{ unique}),$$

uA est dit le *transporté* de A par u sur E.

On en déduit un transport de morphismes.

Soit Σ une *espèce de structure* ([3]) ayant *un* ensemble de base principal. On désigne par $\underline{\Sigma}$ la catégorie dont les objets sont les couples (E, U) formés d'un ensemble E et d'une structure U d'espèce Σ ayant E comme ensemble de base principal, et dont les morphismes sont les isomorphismes pour la structure d'espèce Σ (il est aisé d'étendre ces notions au cas où Σ a n ensembles de base principaux en considérant des catégories n-ensemblistes : (C, S), où S foncteur fidèle de C dans Ens^n). Il résulte de [([3]), 5, CST 4 et CST 5] que Σ est une catégorie structure. On démontre alors le :

Théorème 1. — Σ *et* Σ' *étant deux espèces de structure ayant un ensemble de base principal, la donnée d'un* procédé de déduction *de la structure d'espèce* Σ' *à partir de la structure d'espèce* Σ *est équivalente à la donnée d'un* foncteur quasi-ensembliste F *de* $\underline{\Sigma}$ *dans* $\underline{\Sigma}'$ (on dit alors souvent que $\underline{\Sigma}$ est plus forte que $\underline{\Sigma}'$ ou que $\underline{\Sigma}'$ est plus faible que $\underline{\Sigma}$).

De même, on démontre le :

THÉORÈME 2. — *(C, S) et (C', S') étant deux catégories structures, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. (C, S) et (C', S') sont Q. E.-isomorphes;

b. C et C' sont isomorphes;

c. C et C' sont équivalentes;

d. Il existe un foncteur pleinement fidèle F *de C dans C' tel que tout objet* A' *de C' soit isomorphe à un objet de la forme* FA.

D'où le :

COROLLAIRE. — *Σ et Σ' étant deux espèces de structures ayant un ensemble de base principal, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. les structures *Σ et Σ' sont* équivalentes;

b. $\underline{\Sigma}$ *et* $\underline{\Sigma}'$ *sont* Q. E.-isomorphes;

c. $\underline{\Sigma}$ *et* $\underline{\Sigma}'$ *sont* isomorphes;

d. $\underline{\Sigma}$ *et* $\underline{\Sigma}'$ *sont* équivalentes.

2. CIRCUITS ET PSEUDO-CIRCUITS; LA FONCTION L_x.

DÉFINITION 3. — On appelle *circuit* (ou *φ-circuit*) d'un φ-espace E toute partie liée *minimale*, i. e. toute partie liée C telle que pour tout $C' \subsetneq C$, C' soit libre.

Tout circuit est fini et non vide, et une partie de E est liée si et seulement si elle contient un circuit.

THÉORÈME 3. — *Soient* L *une partie libre de* (E, φ) *et* $x \in \varphi(L)$. *L'ensemble des parties* L' *de* L *telles que* $x \in \varphi(L')$ *admet un élément minimal* unique :

$$L_x = \cap L' [L' \subset L \text{ et } x \in \varphi(L')].$$

Pour tout $x \in \varphi(L)$, L_x est fini et $L_x = \emptyset$ si et seulement si $x \in \varphi(\emptyset)$. En outre, pour tout $x \in \varphi(L)$ et $L' \subset L$, on a l'équivalence :

$$x \in \varphi(L') \quad \text{si et seulement si } L' \supset L_x.$$

D'où les :

COROLLAIRE 1. — *Soient* L *une partie libre de* (E, φ) *et* $(L_i)_{i \in I}$ *une famille de parties de* L, *on a*

$$\varphi(\cap L_i) = \cap \varphi(L_i).$$

COROLLAIRE 2. — *Soient* L *une partie libre de* (E, φ) *et* $x \in E$. *Il existe un circuit inclus dans* $L + x$ *si et seulement si*

$$x \in \varphi(L) - L$$

et dans ce cas il en existe un seul, *à savoir :* $L_x + x$.

Corollaire 3. — *Soient* (E, φ) *et* X *une partie non vide de* E. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. X *est un circuit;*

b. $\forall x \in X$, $X - x$ *est libre,* $x \in \varphi(X - x)$ *et* $(X - x)_x = X - x$;

c. $\exists x \in X$, $X - x$ *est libre,* $x \in \varphi(X - x)$ *et* $(X - x)_x = X - x$;

d. $\forall x \in X$, $X - x$ *est une* φ*-base de* $\varphi(X)$.

La partie $\{x\}$ est un circuit si et seulement si $x \in \varphi(\emptyset)$. De tels circuits sont dits *impropres*. Un circuit est donc *propre* s'il a au moins deux éléments.

Exemples. — 1. Les circuits d'un *espace vectoriel* sont les parties finies C telles que $C - y$ est linéairement indépendante et y est combinaison linéaire à coefficients tous non nuls de tous les éléments de $C - y$.

2. Soit K sur corps de k et $\varphi(X)$ la fermeture algébrique dans K de $k(X)$. Si $C = \{x_0, x_1, \ldots, x_p\}$ est un circuit, $\text{dimal}_k\, k(X) = p$ et l'on sait qu'alors [*cf.* (4), par exemple] le point (x_i) est *point générique* d'une k-hypersurface et qu'il existe un polynome k-irréductible (unique à une constante multiplicative près) $f \in k[X_0, X_1, \ldots, X_p]$ tel que

$$f(x_0, \ldots, x_p) = 0.$$

Le système C est un circuit si les variables $X_0, X_1, \ldots, X_p$ interviennent *toutes* effectivement dans f, i. e. en terme de variété, si la k-hypersurface d'équation f n'est pas un hypercylindre à génératrices parallèles à l'un des axes.

Définition 4. — On appelle *pseudo-φ-circuit* (ou *pseudo-circuit*) de (E, φ) toute famille finie non vide $(x_i)_{i \in I}$ d'éléments de E telle que :

$$\forall i \in I, \quad x_i \in \varphi(\{x_j \mid j \in I - i\})$$

et, par abus de langage, $X \in \mathfrak{F}(E)$ est appelé *pseudo-circuit* si $(x)_{x \in X}$ est un pseudo-circuit, i. e. si :

$$\forall x \in X, \quad x \in \varphi(X - x) \quad \text{et} \quad X \neq \emptyset.$$

Soit I fini non vide, $(x_i)_{i \in I}$ est un pseudo-φ-circuit si et seulement si pour tout i tel que $x_i \neq x_j$ pour tout $j \neq i$, il existe un circuit C_i inclus dans l'ensemble des x_j et contenant x_i. En particulier, $X \in \mathfrak{F}(E)$ est un pseudo-circuit si et seulement s'il est *réunion de circuits*.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 34.

(2) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles* (*Actualités Scientifiques et Industrielles*, Hermann, Paris, 1957, chap. IV, § 2).

(3) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles*, chap. IV, § 1.

(4) P. Samuel, *Méthodes d'algèbre abstraite en géométrie algébrique*, Springer-Verlag, Engebnisse der Math., 1955, chap. I, § 1, 6 et § 2, 2.

(12, *rue Julien Gobé, Fougères, Ille-et-Vilaine.*)

ALGÈBRE. — *Annulateur et dual d'un module sur un anneau non intègre.*
Note (*) de M. **Daniel Ferrand**, présentée par M. René Garnier.

Définition et étude d'une catégorie de modules, dont l'annulateur, le dual, etc. ont les mêmes propriétés que si l'anneau de base était intègre.

Le sens d'un terme ou d'une notation, lorsqu'il n'est pas explicité, est celui donné par Bourbaki ([1]).

Tous les anneaux considérés sont supposés noethériens et les modules de type fini.

1. L.A-MODULES.

Définition. — Soient A un anneau et M un A-module; on dira que M est un L.A-module si pour tout $\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(A)$, $M_\mathfrak{p}$ est un $A_\mathfrak{p}$-module libre (« L.A » parce qu'il est libre sur Ass).

Si A est réduit, tout module est un L.A-module puisque si $\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(A)$, $A_\mathfrak{p}$ est un corps. Si A est quelconque et M de dimension projective finie, c'est un L.A-module; l'interprétation « homologique » de la propriété L.A sera étudiée en détail plus tard.

Proposition 1. — *Soient* A *un anneau et* M *un* A-*module; les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) M *est un* L.A-*module;*

(ii) *pour tout* $\mathfrak{p} \in \mathrm{Spec}(A)$, $M_\mathfrak{p}$ *est un* L.A-*module sur* $A_\mathfrak{p}$;

(iii) *pour toute* A-*algèbre* B *plate sur* A, $M \otimes_A B$ *est un* L.A-*module sur* B;

(iv) *pour toute* A-*algèbre* $f : A \to B$, *telle que pour tout* $\mathfrak{q} \in \mathrm{Ass}(B)$, $f^{-1}(\mathfrak{q}) \in \mathrm{Ass}(A)$, $M \otimes_A B$ *est un* L.A-*module sur* B.

Proposition 2. — *Soient* A *un anneau et* P *un* L.A-*module sur* A; *pour que* P *soit projectif, il faut et il suffit que la fonction*

$$\mathfrak{p} \leadsto rg_\mathfrak{p}(P) = \mathrm{rang}_{k(\mathfrak{p})}(P \otimes_A k(\mathfrak{p}))$$

soit localement constante sur Spec (A).

Proposition 3. — *Soient* A *un anneau et* P *un* L.A-*module sur* A; *si pour toute* A-*algèbre* B *qui est un anneau de valuation discrète,* $P \otimes_A B$ *est un* B-*module libre,* P *est un* A-*module projectif.*

2. Annulateur et dual d'un L.A-module. — Dans ce paragraphe, on se fixe un anneau (noethérien bien sur) A; tous les modules sont des A-modules, de type fini comme convenu.

Rappelons que si $\mathfrak{m} \in \mathrm{Spec}(A)$, $\mathrm{Ass}_{A_\mathfrak{m}}(M_\mathfrak{m})$ peut être identifié à l'ensemble des idéaux premiers de Ass(M) qui sont contenus dans $\mathfrak{m}$ [(Alg. Comm.), IV, p. 135]; d'autre part, $(\mathrm{Ann}_A(M))_\mathfrak{m} = \mathrm{Ann}_{A_\mathfrak{m}}(M_\mathfrak{m})$ [(Alg. Comm.), II, p. 89].

Lemme 1. — *Si* M *est un* L.A-*module,*

$$\mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Supp}(M) = \mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Ass}(M) = \mathrm{Ass}(M^*).$$

En effet, $\mathrm{Ass}(M^*) = \mathrm{Ass}(\mathrm{Hom}(M, A)) = \mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Supp}(M)$ d'après [(Alg. Comm.), IV, p. 138]. D'autre part, si $\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(A)$ et $M_\mathfrak{p} \neq 0$, $M_\mathfrak{p}$ est libre, donc $\mathfrak{p}A_\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(A_\mathfrak{p}) = \mathrm{Ass}(M_\mathfrak{p})$, d'où $\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(M)$.

Proposition 4. — *Si* M *est un* L.A-*module, les propositions suivantes sont équivalentes :*

(i) M *est fidèle* [i. e. $\mathrm{Ann}(M) = 0$];

(ii) $\mathrm{Supp}(M) = \mathrm{Spec}(A)$;

(iii) $\mathrm{Ass}(A) \subset \mathrm{Ass}(M)$.

Il est clair que (i) entraîne (ii), et le lemme 1 montre que (ii) et (iii) sont équivalentes; supposons (iii) vérifiée et pas (i); alors $\mathrm{Ann}(\mathrm{Ann}(M))$ est un idéal $\neq A$; soit $\mathfrak{m}$ un idéal premier minimal parmi ceux qui le contiennent; on a $\mathfrak{m} \in \mathrm{Ass}(\mathrm{Ann}(M)) \subset \mathrm{Ass}(A) \subset \mathrm{Ass}(M)$; comme M est un L.A-module, $M_\mathfrak{m}$ est un $A_\mathfrak{m}$-module libre, $\neq 0$ car $\mathfrak{m} \in \mathrm{Ass}(M)$, donc $\mathrm{Ann}(M)_\mathfrak{m} = 0$, ce qui contredit l'hypothèse $\mathfrak{m} \supset \mathrm{Ann}(\mathrm{Ann}(M))$.

Proposition 5. — *Si* M *est un* L.A-*module, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $M^* \neq 0$;

(ii) *il existe* $\mathfrak{m} \in \mathrm{Spec}(A)$ *tel que* $M_\mathfrak{m}$ *soit un* $A_\mathfrak{m}$-*module libre* $\neq 0$;

(iii) *il existe* $\mathfrak{m} \in \mathrm{Spec}(A)$ *tel que* $M_\mathfrak{m}$ *soit un* $A_\mathfrak{m}$-*module fidèle.*

D'après le lemme 1, (i) est équivalente à $\mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Supp}(M) \neq \emptyset$; mais si $\mathfrak{m} \in \mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Supp}(M)$, $M_\mathfrak{m}$ est un $A_\mathfrak{m}$-module libre $\neq 0$ puisque M est un L.A-module; donc (i) entraîne (ii). Il est clair que (ii) entraîne (iii); supposons (iii) vérifiée, et soit $\mathfrak{m}$ tel que $M_\mathfrak{m}$ soit fidèle; la proposition 4 montre qu'alors $\mathrm{Ass}(A_\mathfrak{m}) \subset \mathrm{Ass}(M_\mathfrak{m})$, donc (lemme 1) que $(M_\mathfrak{m})^* \neq 0$; mais $(M_\mathfrak{m})^* = (M^*)_\mathfrak{m}$, d'où (i).

Soit S l'ensemble des éléments de A non diviseurs de zéro; pour tout module M, on désignera par T(M) le sous-module de torsion de M, c'est-à-dire le noyau de l'application canonique $M \to S^{-1}M$; il est clair que $M \rightsquigarrow T(M)$ définit un foncteur covariant exact à gauche.

Désignons par K(M) le noyau de l'application canonique $c_M : M \to M^{**}$; c'est le sous-module de M où s'annulent toutes les formes linéaires sur M. On a $T(M) \subset K(M)$, car si $sx = 0$, $s \in S$ et $x \in M$, pour toute $u : M \to A$, $0 = u(sx) = su(x)$, d'où $u(x) = 0$, puisque s est non diviseur de zéro dans A.

L'application $M \rightsquigarrow K(M)$ définit un foncteur qui n'est pas, en général, exact à gauche; en effet, les assertions suivantes sont équivalentes :

(i) $K(M) = T(M)$;

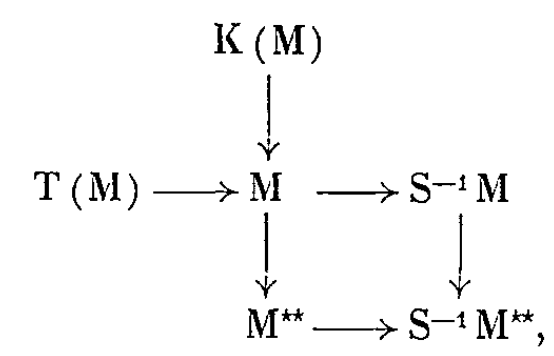
(ii) pour tout sous-module N de M, $K(M) \cap N = K(N)$;

(iii) pour tout sous-module N de M, la suite $0 \to K(N) \to K(M) \to K(M/N)$ est exacte.

[(ii) entraîne (i), car si $x \in K(M)$, alors $xA = K(xA)$, d'où $(xA)^* = 0$, donc $\mathrm{Ann}(\mathrm{Ann}(x)) = 0$, donc $\mathrm{Ann}(x) \cap S \neq \emptyset$, ce qui entraîne bien que $x \in T(M)$.]

Lemme 2. — *Si* M *est un* L.A-*module,* $K(M) = T(M)$.

Considérons, en effet, le diagramme commutatif



Comme S est le complémentaire de la réunion des idéaux premiers de Ass(A), les idéaux maximaux de $S^{-1}A$, correspondent biunivoquement aux éléments maximaux de Ass(A); comme, de plus, si $\mathfrak{m}$ est un tel idéal, $S^{-1}M_{S^{-1}\mathfrak{m}}$ est canoniquement isomorphe à $M_{\mathfrak{m}}$, on voit que M est un L.A-module si et seulement si $S^{-1}M_{S^{-1}\mathfrak{m}}$ est un S^{-1} A-module projectif (de type fini). Mais de tels modules sont réflexifs, donc la flèche verticale de droite $S^{-1}c_M = c_{S^{-1}M}$ est une bijection; on en déduit aussitôt que $K(M) \subset T(M)$; d'où l'égalité puisqu'on sait déjà que l'inclusion dans l'autre sens est toujours vraie.

Proposition 6. — *Si* M *est un* L.A-*module, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) M *s'injecte dans un module libre (de type fini);*

(ii) $K(M) = 0$ (i. e. $c_M : M - M^{**}$ est injective);

(iii) $T(M) = 0$ (i. e. $M \to S^{-1}M$ est injective);

(iv) $\mathrm{Ass}(M) \subset \mathrm{Ass}(A)$.

L'équivalence de (i) et (ii) est vraie sans hypothèse sur M : s'il existe une application injective $i : M \to L$, où L est libre, la commutativité du diagramme

$$\begin{array}{ccc} M & \xrightarrow{i} & L \\ \downarrow & & \downarrow c_L \\ M^{**} & \longrightarrow & L^{**} \end{array}$$

montre que (i) entraîne (ii) puisque c_L est bijective; réciproquement, soit L un module libre tel qu'on ait une suite exacte $L \to M^* \to 0$; on en déduit la suite exacte $0 \to M^{**} \to L^*$; comme L^* est libre, on voit que (ii) entraîne (i).

Le lemme 2 montre que (ii) est équivalente à (iii); enfin, il est clair que (i) entraîne (iv) et que (iv) entraîne (iii).

Lemme 3. — *Soit* M *un module de type fini quelconque; les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) M^* *est réflexif;*

(ii) c_M *est surjective en tout point de* Ass(A).

On a les applications canoniques $c_{M^*} : M^* \to (M^*)^{**}$ et $c_M^* : (M^{**})^* \to M^*$, et l'on vérifie facilement que $c_M^* \circ c_{M^*} = id_{M^*}$; donc (i) équivaut à « c_M^* est injective ». De la suite exacte

$$M \to M^{**} \to \mathrm{Coker}\,(c_M) \to 0$$

on déduit la suite exacte

$$0 \to (\mathrm{Coker}\,(c_M))^* \to M^{***} \to M^*$$

qui montre que $\mathrm{Ker}(c_M^*) = (\mathrm{Coker}\,(c_M))^*$; on voit donc que (i) est finalement équivalente à $\emptyset = \mathrm{Ass}(\mathrm{Coker}\,(c_M)^*) = \mathrm{Ass}(A) \cap \mathrm{Supp}(\mathrm{Coker}\,(c_M))$, ce qui est une autre façon de dire (ii).

Proposition 7. — *Si* M *est un* L.A-*module*, M^* *est réflexif.*

Si $\mathfrak{p} \in \mathrm{Ass}(A)$, $M_\mathfrak{p}$ est libre, donc réflexif, donc c_M est bijective sur Ass(A).

3. Contre-exemple. — Dans cette section, on se propose de donner des exemples de modules — évidemment pas L.A — qui rendent fausses les conclusions des assertions de la section 2.

A désigne ici un anneau local noethérien de dimension 2 et de profondeur nulle, c'est-à-dire tel que $\mathfrak{m} \in \mathrm{Ass}(A)$ [$\mathfrak{m} = \mathrm{rad}(A)$]; soit $k = A/\mathfrak{m}$ son corps résiduel. L'anneau A n'est pas réduit et l'on note B le A-module $A_{\text{réd}}$, quotient de A par son nilradical.

Les conclusions de la proposition 2 sont fausses pour B; si B était projectif, il serait libre, donc fidèle, ce qui n'est pas le cas, bien que $rg_\mathfrak{p}(B) = 1$ pour tout $\mathfrak{p} \in \mathrm{Spec}(A)$.

On a $\mathrm{Supp}(B) = \mathrm{Spec}(A)$, mais Ass(B) est l'ensemble des idéaux premiers de hauteur nulle; donc $\mathrm{Ass}(B) \neq \mathrm{Ass}(A)$; par suite, le lemme 1 et la proposition 4 ne s'appliquent pas à B.

Il est clair que B s'injecte dans le produit des $A/\mathfrak{p}$ pour $ht(\mathfrak{p}) = 0$; mais ces idéaux premiers $\mathfrak{p}$ sont associés à A; donc $A/\mathfrak{p}$ s'injecte dans A et B s'injecte dans un module libre de type fini, i. e. c_B est injective (prop. 6). Comme $\mathrm{Ass}(B^*) = \mathrm{Ass}(A)$, on voit que $\mathrm{Supp}(B^*) = \mathrm{Spec}(A)$, donc que $\mathrm{Ass}(B^{**}) = \mathrm{Ass}(A) \neq \mathrm{Ass}(B)$ [on utilise deux fois (Alg. Comm.), IV, p. 138]; en particulier, B n'est pas réflexif, et comme $\mathfrak{m} \in \mathrm{Ass}(A)$, c_B n'est pas surjective sur Ass(A); le lemme 3 montre donc que B^* n'est pas réflexif.

Montrons que la proposition 5 ne s'applique pas au A-module k : $k^* \neq 0$, car k^* est isomorphe à $\mathrm{Ann}(\mathfrak{m}) \neq 0$, bien que pour tout $\mathfrak{p} \in \mathrm{Spec}(A)$, $k^\mathfrak{p}$ soit nul ou isomorphe à k, donc n'est jamais libre et non nul.

Comme $\dim(A) = 2$, il existe un idéal premier $\mathfrak{p}$ tel que $\mathfrak{p} \notin \mathrm{Ass}(A)$; posons $M = A/\mathfrak{p}$; tout élément non diviseur de zéro dans A est inversible, donc $T(M) = 0$; d'autre part, M ne s'injecte pas dans un module libre, puisque $\{\mathfrak{p}\} = \mathrm{Ass}(M) \not\subset \mathrm{Ass}(A)$; donc $K(M) \neq 0$; le lemme 2 et la proposition 6 ne s'appliquent donc pas à M.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(¹) *Algèbre commutative*, Hermann, Paris, 1961 [cité (Alg. Comm.)].

(21, *avenue de Provence, Antony, Seine.*)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur une propriété des racines complexes des fonctions* $L(s, \chi)$. Note (*) de M. **Émile Grosswald**, présentée par M. Jean Leray.

1. *Notations.* — $k, a, a', b, b', m, n, j, \in Z^+$;
$k \geq 2$, $(a, k) = (a', k) = (b, k) = (b', k) = 1$;
p, nombre premier; $\Lambda(n) = \log p$ si $n = p^m$, autrement

$$\Lambda(n) = 0; \quad \psi(x, a) = \psi(x; k, a) = \sum_{\substack{m \equiv a \\ m < x}} \Lambda(m) \quad \text{si } x \notin Z,$$

$$\psi(n, a) = \frac{1}{2}\{\psi(n-0, a) + \psi(n+0, a)\} \quad \text{si } n \in Z$$

(ici et par la suite toute congruence sans indication de module est entendue mod k); $\chi(n)$ est un caractère mod k, $\chi_1(n)$ le caractère principal; $\varphi(k)$, l'indicatrice d'Euler, $s = \sigma + it$ une variable complexe; pour $\sigma > 1$,

$$L(s, \chi) = \prod_p (1 - \chi(p) p^{-s})^{-1}.$$

2. *Le problème.* — Soit $ab \equiv 1$; alors il est facile de voir que, pour $\sigma > 1$,

$$-\frac{1}{\varphi(k)} \sum_{\chi \bmod k} \chi(b) \frac{L'}{L}(s, \chi) = \sum_{n \equiv a} \frac{\Lambda(n)}{n^s} = s \int_2^{\infty} \psi(x, a)\, x^{-s-1}\, dx.$$

De même, si $a'b' \equiv 1$, $b \not\equiv b'$, on a une relation analogue et, en retranchant une égalité de l'autre, on obtient

$$(1) \quad \Phi(s) \underset{\text{déf}}{=} \frac{1}{s\,\varphi(k)} \sum_{\chi \bmod k} (\chi(b) - \chi(b')) \frac{L'}{L}(s, \chi) = \int_2^{\infty} (\psi(x, a') - \psi(x, a))\, x^{-s-1}\, dx.$$

Dans l'étude des théorèmes d'oscillation il est nécessaire de savoir que $\Phi(s)$ a des singularités complexes (non réelles). Si $\rho = \sigma + it (t \neq 0)$ est un zéro d'une, ou de plusieures fonctions $L(s, \chi)$ (au même module k), soit $m_\rho(\chi_i)$ sa multiplicité comme zéro de $L(s, \chi_i)$. Alors ρ est un pôle de $\Phi(s)$, d'ordre 1 et avec le résidu

$$\mu(\rho) = \frac{1}{\rho\,\varphi(k)} \sum_{\chi \in K} (\chi(b) - \chi(b'))\, m_\rho(\chi),$$

la sommation étant étendue à l'ensemble des caractères

$$K = \{\chi \mid \chi(b) \neq \chi(b')\};$$

évidemment, $\chi_1 \notin K$. Si $\mu(\rho) = 0$, $\Phi(s)$ est holomorphe à $s = \rho$. Le problème se pose [*voir* (1), p. 306] de savoir s'il y a des $k \in Z$ tels que $\mu(\rho) = 0$ pour tous les zéros de toutes les fonctions $L(s, \chi)$ au module k. Dans cette Note on démontre le

Théorème. — *La fonction* $\Phi(s)$ *définie par* (1) *a une infinité de pôles* $\rho_\nu = \sigma_\nu + it_\nu$ $(t_\nu \neq 0)$.

Remarque. — On sait [(²), chap. VII] que pour tous ces pôles $0 \leqq \sigma_\nu \leqq 1$.

3. *Démonstration.* — Jusqu'à nouvel ordre, on suppose $\sigma > 1$; soit $S_k = \{\sigma_j\} (1 \leqq j \leqq r)$ l'ensemble (fini) de pôles σ_j de $\Phi(s)$ sur l'axe réel avec $0 < \sigma_j < 1$; soit $m_{\sigma_j}(\chi)$ la multiplicité de σ_j comme zéro de $L(s, \chi)$ ($S_k = \varnothing$ n'est pas exclu). On observe que

$$\int_2^\infty x^{-s+\sigma_j-1}\,dx = (s-\sigma_j)^{-1} + \psi_j(s), \qquad \text{où} \quad \psi_j(s) = (2^{-s+\sigma_j} - 1)(s-\sigma_j)^{-1}$$

est une fonction entière; donc, si l'on pose

$$\psi(s) = \sum_{j=1}^{r} \psi_j(s) \qquad \text{et} \qquad c_j = \frac{1}{\sigma_j \varphi(k)} \sum_{\chi \in K} (\chi(b) - \chi(b'))\, m_{\sigma_j}(\chi),$$

alors

$$\Phi_1(s) = \Phi(s) - \sum_{j=1}^{r} c_j (s-\sigma_j)^{-1} + \psi(s) = \int_2^\infty \left(\psi(x, a') - \psi(x, a) - \sum_{j=1}^{r} c_j x^{\sigma_j} \right) x^{-s-1}\,dx$$

est une fonction holomorphe pour $s = \sigma > 0$ et $\psi(s)$ est évidemment entière. Si (et seulement si) $\chi(-1) = 1$, alors $s = 0$ est un zéro de $L(s, \chi)$, d'ordre $\nu_2(\chi)$ [$\leqq c \log k$; *voir* (²), p. 214]. Donc, $L'/L(s, \chi) = \nu_2(\chi) s^{-1} + \nu_1(\chi) + s\,\varphi_\chi(s)$, avec $\varphi_\chi(s)$ holomorphe à $s = 0$. Par conséquent,

$$\Phi_1(s) = A_2 s^{-2} + A_1 s^{-1} + A_0 + s\,\varphi(s), \qquad \text{avec} \quad A_\lambda = \frac{1}{\varphi(k)} \sum_{\chi \in K} \nu_\lambda(\chi)\,(\chi(b) - \chi(b')) \quad (\lambda = 1, 2)$$

et $\varphi(s)$ holomorphe à $s = 0$. En observant que

$$\int_2^\infty x^{-s-1} \log x\,dx = s^{-2} + \psi_0(s) \quad [\psi_0(s) = (2^{-s}(1 + s\log 2) - 1)\, s^{-2}, \text{ entière}],$$

on voit que la fonction $\Phi_2(s) = \Phi_1(s) - A_2 s^{-2} - A_1 s^{-1}$ satisfait l'équation

$$(2) \qquad \Phi_2(s) = \int_2^\infty \left(\psi(x, a') - \psi(x, a) - \sum_{j=1}^{r} c_j x^{\sigma_j} - A_2 \log x - A_1 \right) x^{-s-1}\,dx,$$

que $\Phi_2(s)$ est holomorphe pour $s = \sigma \geqq 0$; c'est un résultat classique [(²), p. 215], que les autres pôles de $\Phi_2(s)$ sur l'axe réel peuvent se trouver seulement en les points entiers négatifs.

Supposons maintenant, contrairement à l'énoncé du théorème, que $\Phi(s)$ ait seulement un nombre fini de pôles $s_j = \sigma_j + it_j$ ($1 \leqq j \leqq N$, $N \geqq 0$, $t_j \neq 0$) avec résidus correspondants r_j. Alors cela reste vrai pour $\Phi_2(s)$ et, à l'exception de ces N pôles, $\Phi_2(s)$ est holomorphe pour $\sigma > -1$. L'inversion de la transformée de Laplace-Mellin (2) donne

$$(3) \qquad F(x) \underset{\text{def}}{=} \psi(x, a') - \psi(x, a) - \sum_{j=1}^{r} c_j x^{\sigma_j} - A_2 \log x - A_1 = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \Phi_2(s)\, x^s\,ds,$$

l'intégrale convergeant pour $\gamma > 1$. Nous prenons, en particulier $\gamma = 1 + (\log x)^{-1}$ et considérons l'intégrale $I = 1/2\pi i \int \Phi_2(s)\, x^s\, ds$, prise autour du contour rectangulaire d'abscisses γ et $\gamma' = -3/4$ et d'ordonnées $\pm iT$. On a par le théorème des résidus $I = \sum_{j=1}^{N} r_j x^{s_j}$; donc, en posant

$$J = \int_{\gamma+iT}^{\gamma'+iT} + \int_{\gamma'+iT}^{\gamma'-iT} + \int_{\gamma'-iT}^{\gamma-iT} \Phi_2(s)\, x^s\, ds \qquad \text{et} \qquad R = F(x) - \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-iT}^{\gamma+iT} \Phi_2(s)\, x^s\, ds.$$

$$F(x) - R + J = I = \sum_{j=1}^{N} r_j x^{s_j}.$$

Nous montrerons qu'on peut choisir T tel que

(4) $$R = O(x^{-1}) \qquad \text{et} \qquad J = O(x^{-1}\log x) + O\left(x^{-\frac{3}{4}}\log^2 x\right);$$

Il en résultera que

$$F(x) = R - J + \sum_{j=1}^{N} r_j x^{s_j} = \sum_{j=1}^{N} r_j x^{s_j} + o\left(x^{-\frac{1}{2}}\right),$$

ou bien, à cause de (3), que

$$\psi(x, a') - \psi(x, a) = g(x) + o\left(x^{-\frac{1}{2}}\right),$$

avec

$$g(x) = \sum_{j=1}^{r} c_j x^{\sigma_j} + A_2 \log x + A_1 + \sum_{j=1}^{N} r_j x^{s_j},$$

une fonction continue. Pourtant, ceci est impossible, car les discontinuités de $g(x) + o(x^{-1/2})$ seraient $o(x^{-1/2})$, tandis que $\psi(x, a) - \psi(x, a')$ a des discontinuités égales à $\log x$ pour tous les $x = p \equiv a (\not\equiv a')$ et $x = p \equiv a' (\not\equiv a)$.

4. Il faut encore justifier (4). $\Phi_2(s)$ est une somme finie de termes de la forme

$$f_1(s) = \frac{1}{s}\frac{L'}{L}(s, \chi), \qquad f_2(s) = (s - \sigma_j)^{-1}, \qquad f_3(s) = 2^{-s+\sigma_j}(s - \sigma_j)^{-1},$$
$$f_4(s) = 2^{-s} s^{-2} \qquad \text{et} \qquad f_5(s) = s^{-2}.$$

Si

$$R_n = \lim_{T_1 \to \infty} \int_{\gamma - iT_1}^{\gamma + iT_1} f_n(s)\, x^s\, dx - \int_{\gamma - iT}^{\gamma + iT} f_n(x)\, x^s\, ds \qquad (1 \leqq n \leqq 5),$$

alors [(²), p. 229] $R_1 = O(xT^{-1}(\log^2 x + \log^2 T))$. Ensuite,

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-iT}^{\gamma+iT} (s - \sigma_j)^{-1} x^s\, ds = \frac{x^{\sigma_j}}{2\pi i}\int_{\gamma-iT-\sigma_j}^{\gamma+iT-\sigma_j} s^{-1} x^s\, ds = x^{\sigma_j}\left(1 + O\left(\frac{x^{\gamma-\sigma_j}}{T\log x}\right)\right),$$

de sorte que $R_2 = O(x/T\log x)$; de même, $R_3 = O(x/T\log x)$, tandis que R_4, $R_5 = O(xT^{-1})$. Donc, la première relation de (4) vaut pour tout $T > [x^2]$. Pour prouver la seconde relation de (4), on utilise le lemme suivant :

Lemme. — *A tout entier* $m \geqq 2$ *on peut trouver un* $T_m = T_m(k)$ *tel que*

$$m < T_m < m + 1 \qquad \text{et} \qquad \left|\frac{L'}{L}(\sigma \pm iT_m, \chi)\right| < c(k) \log^2 T_m$$

uniformément en $-1 \leqq \sigma \leqq 2$, *quel que soit le caractère* χ mod k.

La démonstration de ce lemme est presque identique à celle du théorème 4.2 en [(2), p. 226], avec les modifications suivantes : On considère simultanément non seulement les zéros de deux fonctions $L(s, \chi)$, mais de toutes les $\varphi(k)$ fonctions L au module k; il y a $O(\varphi(k)\log kT)$ de tels zéros avec $m < t < m+1$ $(m \geqq 2)$, uniformément en m et k; par conséquent [*voir* (4.10), en (2), p. 227], il y a un T_m avec $m < T_m < m+1$ et tel que

$$\left|\frac{L'}{L}(\sigma \pm iT_m, \chi)\right| \leqq \sum_{|\gamma_0 - T_m| \leqq 1} c \log km + O(\log kT_m)$$
$$\leqq C\,\varphi(k) \log(kT_m) \, . \, c \log(km) + C_1 \log(kT_m) \leqq C_2(k) \log^2 T_m,$$

ce qui démontre le lemme. Pour un tel T_m (m à être choisi par la suite), posons

$$I_n = \left| \int_{\gamma + iT_m}^{\gamma' + iT_m} f_n(s)\, x^s\, ds \right| \qquad (1 \leqq n \leqq 5).$$

Alors en faisant usage du lemme

$$I_1 \leqq \int_{-\frac{3}{4}}^{\gamma} T_m^{-1} \log^2 T_m x^{\sigma}\, d\sigma = \frac{\log^2 T_m}{T_m \log x}\left(x^{\gamma} - x^{-\frac{3}{4}}\right) = O\left(\frac{x \log^2 T_m}{T_m \log x}\right).$$

Un calcul élémentaire montre que pour $2 \leqq n \leqq 5$, $I_n = O(x/T_m)$. Enfin, soit

$$J_n = \left| \int_{-\frac{3}{4} - iT_m}^{-\frac{3}{4} + iT_m} f_n(s)\, x^s\, ds \right|, \qquad \text{alors} \qquad \frac{L'}{L}(s, \chi) = O(\log k |s|) \quad [(2),\ \text{p. } 227]$$

et $J_1 = O(x^{-3/4} \log^2 T_m)$ et un calcul élémentaire montre que J_2, J_3 et J_4 sont $O(x^{-3/4} \log T_m)$, et $J_5 = O(x^{-3/4})$. Par conséquent, si nous choisissons $m = [x^2]$, on a $T_m > [x^2]$ et l'on vérifie immédiatement que les deux inégalités (4) ont lieu pour ce choix de T. Le théorème est ainsi complètement démontré (3).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) S. KNAPOWSKI et P. TURÁN, *Acta Math. Acad. Sc. Hungaricæ*, 13, 1962, p. 299-364.

(2) K. PRACHAR, *Primzahlverteilung*, Springer-Verlag, Berlin, 1957.

(3) Dans sa lettre du 28 mars 1965, M. Paul Turán a attiré l'attention sur un résultat ayant un rapport assez étroit avec le travail présent et contenu dans le lemme V de S. Knapowski et P. Turán, *Acta Math. Acad. Sc. Hungaricæ*, 14, 1963, p. 51.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Rupture des matériaux à deux directions de joints.* Note (*) de MM. **Guy More** et **Pierre-Marcel Sirieys**, présentée par M. Albert Caquot.

Les matériaux à deux directions de joints (tels que les massifs rocheux du fait de la fracturation, et les massifs de maçonnerie) présentent le caractère d'anisotropie. Les lignes de rupture sont de trois types et la résistance à la rupture varie avec l'orientation des efforts par rapport à la structure.

Un modèle a été constitué à l'aide d'éléments de briques cimentés selon deux directions de joints : l'une (A) continue, la seconde orthogonale (B) à la première et discontinue, n'affectant qu'une assise sur deux. Quatre structures ont été ainsi confectionnées pour lesquelles les éléments avaient une section rectangulaire de dimensions a et b dans les directions A et B. L'angle β, défini par $\operatorname{tg} \beta = (1/2)(a/b)$, caractérisait l'inclinaison sur A de la ligne C (*fig.* 1). Des tenseurs monoaxiaux d'orientation variable ont été appliqués jusqu'à la rupture, qui a été de trois types :

1. Cisaillement le long des joints continus A (clivage A);

2. Glissement suivant le joint discontinu B avec cisaillement de la brique donnant une ligne de rupture continue (clivage B + cisaillement grain);

3. Glissement mixte suivant la direction C, composée d'éléments de glissement le long des joints A et B (clivage mixte C).

La résistance dépend de la nature de la rupture (cisaillement des grains ou simple clivage) et de β. Sur les graphiques a été reproduite la résistance relative r/r_0 (rapport de la résistance de la structure à celle du grain) en fonction de l'orientation α de l'effort avec B.

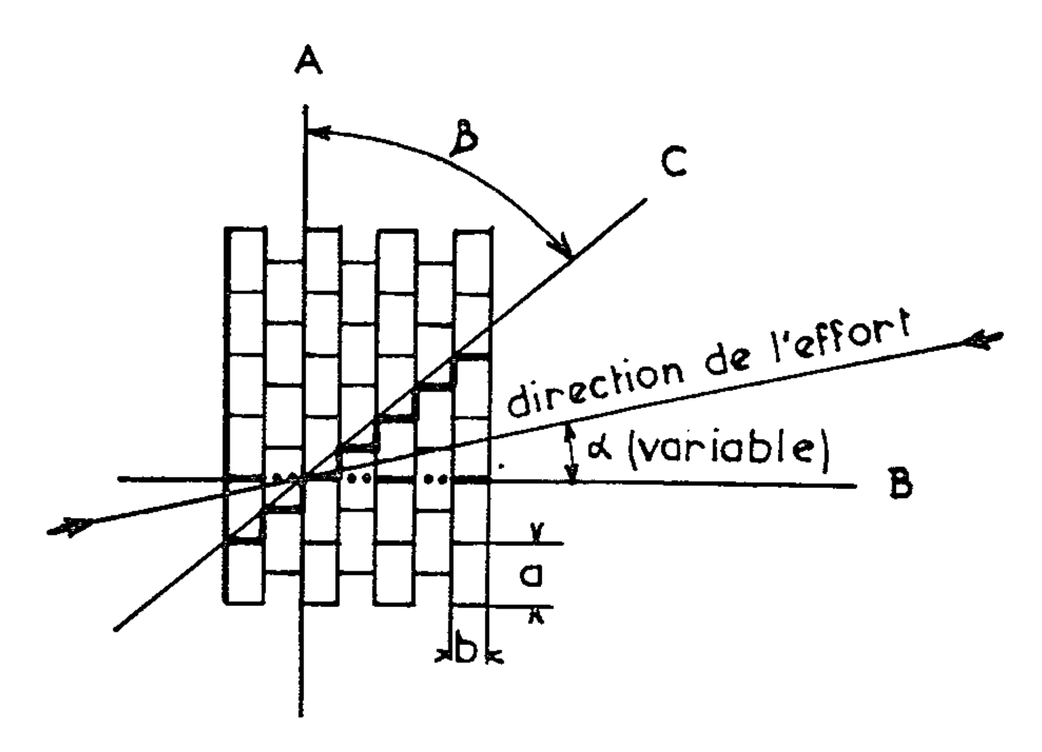


Fig. 1. — Caractéristiques des structures anisotropes analysées.

Structure 1 : $\beta_1 = 26^o,6$ (*fig.* 2). — Pour α inférieur à 45° la résistance relative décroît de 1 à 0,6. Pour α compris entre 45 et 90° la résistance

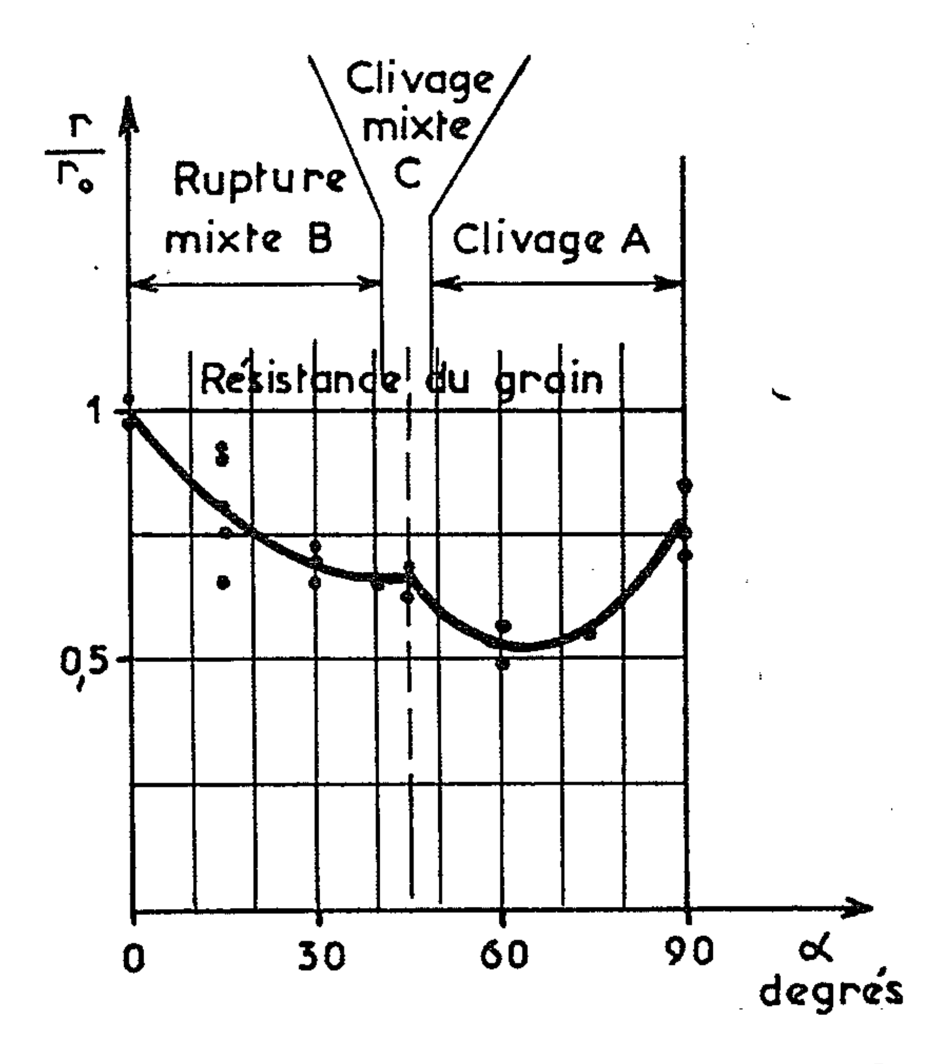


Fig. 2. — Résistance relative de la structure 1 ($\beta_1 = 26^o,6$) (en fonction de l'orientation de l'effort).

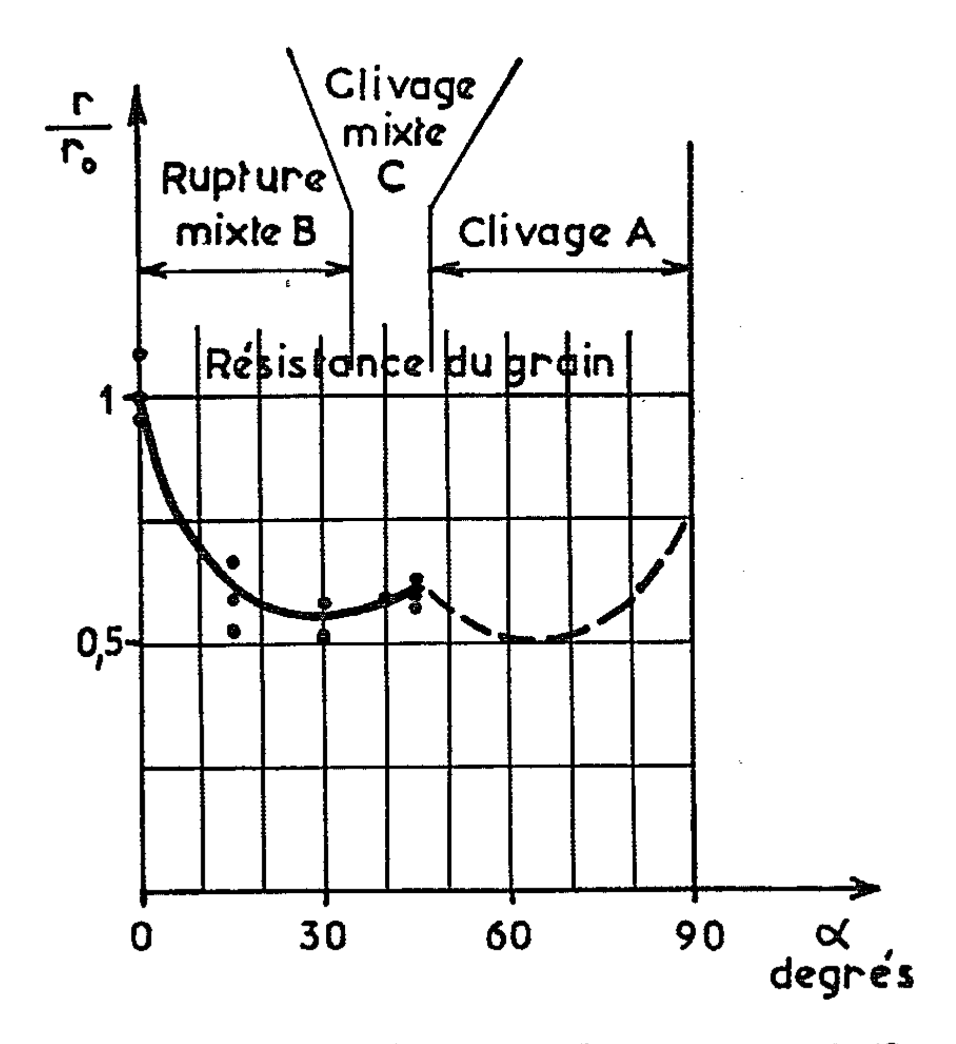


Fig. 3. — Résistance relative de la structure 2 ($\beta_2 = 45^o$).

suit la loi du clivage sur un joint continu avec un minimum (0,5) au voisinage de 60°. Le raccordement se fait dans une bande étroite autour de 45°, où $r/r_0 = 0,65$.

Structure 2 : $\beta_2 = 45°$ (*fig.* 3). — De 35° à zéro la rupture a lieu par cisaillement du type B. Dans une bande de 10° environ apparaissent les clivages du type C (et parfois en même temps que des ruptures du type B).

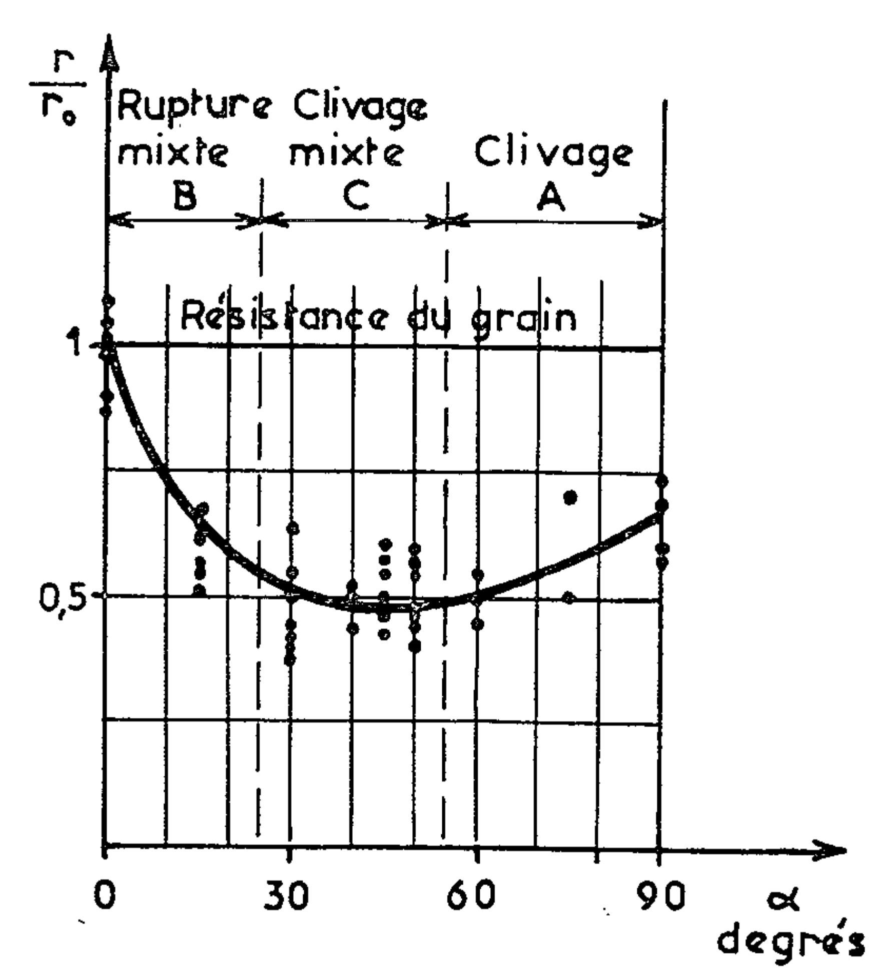


Fig. 4. — Résistance relative de la structure 3 ($\beta_3 = 64°,4$).

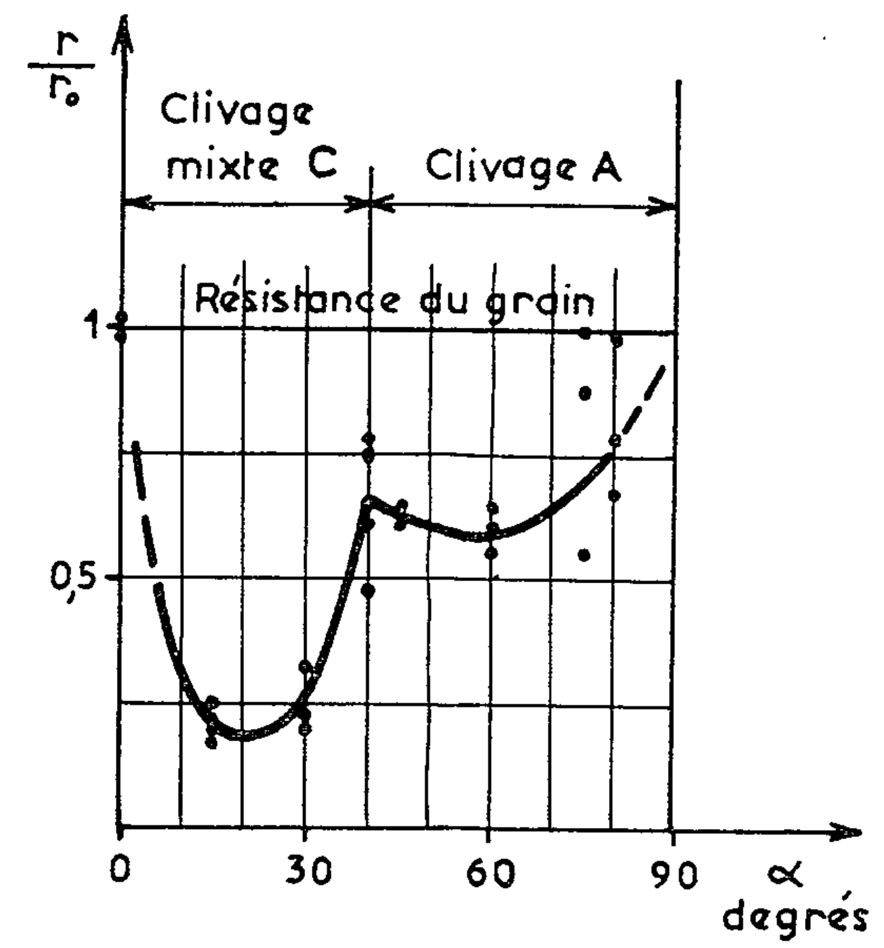


Fig. 5. — Résistance relative de la structure 4 ($\beta_4 = 76°$).

Structure 3 : $\beta_3 = 64°,4$ (*fig.* 4). — De 0 à 25° ont lieu les ruptures B. La plage de rupture mixte C s'étend de 25 à 55° avec un minimum de 0,45.

Structure 4 : $\beta_4 = 76°$ (*fig.* 5). — Les ruptures mixtes C voient leur plage considérablement augmenter, avec un minimum de l'ordre de 0,2 pour $\alpha = 20°$. Le domaine des ruptures B est très réduit, autour des valeurs très faibles de α.

En définitive, la valeur maximale de la résistance est toujours atteinte pour une rupture du type B pour laquelle s'effectue un cisaillement des grains. La présence du joint continu A entraîne toujours une plage de clivage de l'ordre de 45°. Lorsque, enfin, β augmente, les clivages du type C empiètent la plage des cisaillements B.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides,
46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.)

RELATIVITÉ. — *Étude des équations du champ de Jordan-Thiry en repère naturel adapté.* Note (*) de M. **DANG-VU-HUYEN**, présentée par M. Louis de Broglie.

Jusqu'ici le tenseur de courbure et les équations du champ de la théorie de Jordan-Thiry ont été calculés en repère orthonormé adapté. Dans ce travail, nous proposons de les calculer en repère naturel adapté. Les expressions du tenseur de courbure ne seront pas les mêmes dans les deux cas. Mais nous démontrerons que finalement les équations du champ sont analogues. Nous montrerons, d'autre part, comment on peut résoudre les difficultés de la théorie sans avoir besoin d'introduire un indice pentadimensionnel.

1. *Calcul des coefficients de la connexion affine.* — Portant (¹) :

$$\gamma_{ij} = g_{ij} - \beta^2 \xi^2 \varphi_i \varphi_j, \qquad \gamma_{0i} = -\beta \xi^2 \varphi_i, \qquad \gamma_{00} = -\xi^2, \tag{1}$$

dans l'expression

$$\begin{Bmatrix} \rho \\ \mu\nu \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} \gamma^{\rho\sigma} (\partial_\mu \gamma_{\nu\sigma} + \partial_\nu \gamma_{\mu\sigma} - \partial_\sigma \gamma_{\mu\nu}), \tag{2}$$

nous obtenons

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} &\begin{Bmatrix} k \\ ij \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \hat{k} \\ ij \end{Bmatrix} - \frac{\beta^2}{2} \xi^2 (\varphi_i F_j{}^k + \varphi_j F_i{}^k) + \beta^2 \xi \varphi_i \varphi_j \partial^k \xi, \\ &\begin{Bmatrix} 0 \\ ij \end{Bmatrix} = \frac{\beta^3}{2} \xi^2 \varphi^r (\varphi_i F_{jr} + \varphi_j F_{ir}) - \beta^3 \xi \varphi^r \varphi_i \varphi_j \partial_r \xi + \frac{\beta}{2\xi^2} [\hat{\nabla}_i (\xi^2 \varphi_j) + \hat{\nabla}_j (\xi^2 \varphi_i)], \\ &\begin{Bmatrix} k \\ 0i \end{Bmatrix} = \frac{\beta}{2} \xi^2 F^k{}_i + \beta \xi \varphi_i \partial^k \xi, \qquad \begin{Bmatrix} k \\ 00 \end{Bmatrix} = \xi \partial^k \xi, \\ &\begin{Bmatrix} 0 \\ 0i \end{Bmatrix} = -\frac{\beta^2}{2} \xi^2 \varphi^r F_{ri} - \beta^2 \xi \varphi^r \varphi_i \partial_r \xi + \frac{\partial_i \xi}{\xi}, \qquad \begin{Bmatrix} 0 \\ 00 \end{Bmatrix} = -\beta \xi \varphi^r \partial_r \xi \end{aligned} \right.$$

$$(\varphi^k = g^{ki} \varphi_i,\ F_{ij} = \partial_i \varphi_j - \partial_j \varphi_i,\ F_i{}^k = g^{kj} F_{ij},\ \partial^k \xi = g^{kj} \partial_j \xi).$$

Nous en déduisons

$$\begin{Bmatrix} \rho \\ i\rho \end{Bmatrix} = \partial_i \log \sqrt{-\gamma} = \partial_i \log (\xi \sqrt{-g}), \qquad \text{où} \quad \sqrt{-\gamma} = \xi \sqrt{-g}. \tag{4}$$

2. *Calcul des composantes du tenseur de courbure* :

$$(5) \quad \begin{aligned} R_{\mu\nu,\rho\sigma} = {} & \frac{1}{2} (\partial_\mu \partial_\rho \gamma_{\nu\sigma} + \partial_\nu \partial_\sigma \gamma_{\mu\rho} - \partial_\mu \partial_\sigma \gamma_{\nu\rho} - \partial_\nu \partial_\rho \gamma_{\mu\sigma}) \\ & + \gamma_{\lambda\tau} \left[\begin{Bmatrix} \lambda \\ \nu\sigma \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \tau \\ \rho\mu \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} \lambda \\ \sigma\mu \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \tau \\ \nu\rho \end{Bmatrix} \right]. \end{aligned}$$

Portant (1) et (3) dans (5), nous obtenons

$$
(6)\quad \left\{
\begin{aligned}
R_{ij,kl} = {} & \hat{R}_{ij,kl} - \frac{\beta^2}{4}\xi^2 (F_{ik}F_{jl} - F_{il}F_{jk}) - \frac{\beta^2}{2}\xi^2 F_{ij}F_{kl} \\
& + \frac{\beta^4}{4}\xi^4 (\varphi_i F_{jr} - \varphi_j F_{ir})(\varphi_l F_k{}^r - \varphi_k F_l{}^r) \\
& + \beta^2\xi[\varphi_j(\varphi_k \hat{\nabla}_l \partial_i \xi - \varphi_l \hat{\nabla}_k \partial_i \xi) - \varphi_i(\varphi_k \hat{\nabla}_l \partial_j \xi - \varphi_l \hat{\nabla}_k \partial_j \xi)] \\
& + \frac{\beta^2}{2}[\varphi_i \hat{\nabla}_j (\xi^2 F_{kl}) - \varphi_j \hat{\nabla}_i (\xi^2 F_{kl}) + \varphi_k \hat{\nabla}_l (\xi^2 F_{ij}) - \varphi_l \hat{\nabla}_k (\xi^2 F_{ij})] \\
& + \frac{\beta^2}{2}\xi[\varphi_i (F_{jl}\partial_k \xi - F_{jk}\partial_l \xi) - \varphi_j (F_{il}\partial_k \xi - F_{ik}\partial_l \xi) \\
& \qquad + \varphi_k (F_{lj}\partial_i \xi - F_{li}\partial_j \xi) - \varphi_l (F_{kj}\partial_i \xi - F_{ki}\partial_j \xi)], \\
R_{ij,l0} = {} & -\frac{\beta}{2}[\hat{\nabla}_l (\xi^2 F_{ij}) - \xi(\partial_i \xi F_{jl} - \partial_j \xi F_{il})] \\
& + \beta\xi(\varphi_i \hat{\nabla}_j \partial_l \xi - \varphi_j \hat{\nabla}_i \partial_l \xi) + \frac{\beta^3}{4}\xi^4 F_{lr}(\varphi_i F_j{}^r - \varphi_j F_i{}^r), \\
R_{i0,l0} = {} & -\xi \hat{\nabla}_i \partial_l \xi - \frac{\beta^2}{4}\xi^4 F_{ir} F_l{}^r.
\end{aligned}
\right.
$$

3. *Calcul des composantes du tenseur de Ricci et du tenseur d'Einstein* :

$$
(7)\qquad R_{\mu\nu} = \gamma^{\rho\sigma} R_{\rho\mu,\nu\sigma}, \qquad R = \gamma^{\mu\nu} R_{\mu\nu}, \qquad S_{\mu\nu} = R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu} R.
$$

Nous avons, d'après (6),

$$
(8)\quad \left\{
\begin{aligned}
R_{ij} = {} & \hat{R}_{ij} + \frac{\beta^2}{2}\xi^2 F_i{}^k F_{jk} - \frac{1}{\xi}\hat{\nabla}_i \partial_j \xi \\
& - \frac{\beta^2}{2\xi}[\varphi_i \hat{\nabla}_k (\xi^3 F_j{}^k) + \varphi_j \hat{\nabla}_k (\xi^3 F_i{}^k)] + \beta^2 \xi \varphi_i \varphi_j \left(\hat{\Delta}\xi + \frac{\beta^2}{4}\xi^3 F_{kl}F^{kl}\right), \\
R_{i0} = {} & -\frac{\beta}{2\xi}\hat{\nabla}_j (\xi^3 F_i{}^j) + \beta\xi\varphi_i \left(\hat{\Delta}\xi + \frac{\beta^2}{4}\xi^3 F_{kl}F^{kl}\right), \\
R_{00} = {} & \xi\left(\hat{\Delta}\xi + \frac{\beta^2}{4}\xi^3 F_{kl}F^{kl}\right);
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(9)\qquad R = \hat{R} + \frac{\beta^2}{4}\xi^2 F_{kl}F^{kl} - \frac{2}{\xi}\hat{\Delta}\xi.
$$

Les composantes les plus simples du tenseur d'Einstein sont :

$$
(10)\quad \left\{
\begin{aligned}
S^{ij} & = \hat{S}^{ij} - \frac{\beta^2}{2\xi}\left(\frac{1}{4}g^{ij}F_{kl}H^{kl} - F^i{}_k H^{jk}\right) - \frac{1}{\xi}(\hat{\nabla}^i \partial^j \xi - g^{ij}\hat{\Delta}\xi), \\
S_0{}^i & = \frac{\beta}{2\xi}\hat{\nabla}_j H^{ji}, \\
S_{00} & = \frac{1}{2}\xi^2 \hat{R} + \frac{3}{8}\beta^2 \xi F_{kl} H^{kl} \qquad (H^{kl} = \xi^3 F^{kl}).
\end{aligned}
\right.
$$

4. *Les équations du champ* :

$$
(11)\qquad S^{\mu\nu} = \theta^{\mu\nu} = r\,\rho^\mu \rho^\nu.
$$

En écrivant les équations du champ (11) correspondant aux composantes S^{ij}, $S_0{}^i$, S_{00} et dans une métrique $d\overset{*}{s} = \xi^{1/2}\, ds$, conforme à la

métrique *ds* [2], on obtient :

$$(12)\quad \begin{cases} \overset{*}{S}_{ij} - \dfrac{\beta^2}{2}\left(\dfrac{1}{4}\overset{*}{g}_{ij}\overset{*}{F}_{kl}\overset{*}{H}^{kl} - \overset{*}{F}_{ik}\overset{*}{H}_j{}^k\right) \\ \qquad - \alpha^2\left(\partial_i\varphi\,\partial_j\varphi - \dfrac{1}{2}\overset{*}{g}_{ij}\overset{*}{g}^{kl}\partial_k\varphi\,\partial_l\varphi\right) = \dfrac{r}{\xi}\left(1 + \dfrac{h^2}{\xi^2}\right)\overset{*}{u}_i\overset{*}{u}_j, \\ \overset{*}{\nabla}_j\overset{*}{H}^j{}_i = \dfrac{2}{\beta}\,h\,r\sqrt{\dfrac{1}{\xi}\left(1 + \dfrac{h^2}{\xi^2}\right)}\,\overset{*}{u}_i, \\ \sqrt{5}\,\alpha\,\hat{\Delta}^*\varphi = \dfrac{2h^2 r}{\xi^3} - \hat{R}^* - \dfrac{3}{4}\beta^2\overset{*}{F}_{kl}\overset{*}{H}^{kl} - \alpha^2\overset{*}{g}^{kl}\partial_k\varphi\,\partial_l\varphi, \end{cases}$$

où l'on a posé [3] : $\varphi = -\alpha^{-1}(3/2)^{1/2}\log\xi$ ($\alpha = \text{Cte}$).

En tenant compte de $S = r$, la 15e équation de (12) s'écrit encore

$$(13)\quad \hat{\Delta}^*\varphi = -\frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\frac{r}{\xi}\left(\frac{1}{3} + \frac{h^2}{\xi^2}\right) - \frac{\beta^2}{4}\overset{*}{F}_{kl}\overset{*}{H}^{kl}\right].$$

Les équations du champ (12) et (13) sont analogues à celles calculées en repère orthonormé.

MM. Mariot et Pigeaud [3] interprètent φ comme un champ mésonique. Le terme de masse du champ mésonique est supposé « fusionné » avec le terme additif du tenseur énergétique de Pigeaud [4]. Mais, en principe, ce terme de masse devait être contenu dans le tenseur $S^{\mu\nu}$ et ne doit pas venir du second membre. Il nous semble donc préférable d'*interpréter* φ *comme un champ scalaire sans masse*. La théorie de Jordan-Thiry sera alors une théorie unitaire de trois champs sans masse : un champ scalaire, un champ vectoriel et un champ de 2-tenseurs, de spin respectivement 0, 1, 2.

5. *Expression de la densité lagrangienne.* — La densité lagrangienne de la théorie de Jordan-Thiry est

$$(14)\quad \mathcal{R} = \sqrt{-\gamma}\,R = \xi\sqrt{-g}\,R = \frac{1}{\xi}\sqrt{-\overset{*}{g}}\,R,$$

$$\mathcal{R} = \hat{\mathcal{R}}^* + \frac{\beta^2}{4}\sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{F}_{kl}\overset{*}{H}^{kl} + \alpha^2\sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{g}^{ij}\partial_i\varphi\,\partial_j\varphi + 5\sqrt{\frac{2}{3}}\,\alpha\sqrt{-\overset{*}{g}}\,\hat{\Delta}^*\varphi.$$

On reconnaît au second membre de (14) la somme des densités lagrangiennes de trois champs. Le dernier terme de (14) peut s'écrire sous la forme d'une divergence :

$$(15)\quad \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\hat{\Delta}^*\varphi = \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{\nabla}_i^*(\overset{*}{g}^{ij}\partial_j\varphi) = \partial_i\left(\sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{g}^{ij}\partial_j\varphi\right);$$

par conséquent, sa contribution dans les équations du mouvement et dans les tenseurs impulsion-énergie est nulle.

6. *Calcul d'une solution de* (11) *en première approximation.* — Les équations du champ (12) et (13) montrent que les quantités

$$(16)\quad \rho = \frac{1}{\chi}\frac{r}{\xi}\left(1 + \frac{h^2}{\xi^2}\right), \qquad \mu = \frac{2h}{\beta}r\sqrt{\frac{1}{\xi}\left(1 + \frac{h^2}{\xi^2}\right)}, \qquad \lambda = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{r}{\xi}\left(\frac{1}{3} + \frac{h^2}{\xi^2}\right)$$

doivent être interprétées respectivement comme densités propres de masse gravitationnelle, de charge et de masse du champ scalaire.

Les 14 premières équations approchées de (11) seront résolues comme le fait Mme Hennequin [2]; on obtient

$$(17)\qquad \begin{cases} \overset{*}{g}_{AB} = -\delta_{AB} - \dfrac{2U}{c^2}\delta_{AB} + O(c^{-4}), & \overset{*}{g}_{4A} = \sum \dfrac{4u_a \dot{a}_A}{c^2} + O(c^{-4}), \\ \overset{*}{g}_{44} = c^2 - 2U + O(c^{-4}), & \gamma_{0i} = -\beta\Phi_i + O(c^{-4}). \end{cases}$$

Pour résoudre la 15e équation [5] :

$$(18)\qquad -\frac{1}{2c^2}\Delta\left(2\alpha_{00} + \frac{\alpha_{MM}}{2} - \frac{\alpha_{44}}{2}\right) = rh^2, \qquad \left[\xi = 1 + \frac{2\alpha_{00}}{c^2} O(c^{-4})\right],$$

remarquons que l'équation $S = r$ s'écrit

$$(19)\qquad -\frac{3}{2c^2}\Delta\left(2\alpha_{00} - \frac{\alpha_{MM}}{2} + \frac{\alpha_{44}}{2}\right) = r.$$

D'où, en éliminant $\alpha_{MM} - \alpha_{44}$ entre (18) et (19), il vient

$$(20)\qquad \Delta\alpha_{00} = -\frac{c^2}{2} r\left(\frac{1}{3} + h^2\right) = -\frac{\alpha c^2}{\sqrt{5}}\overset{*}{l} \qquad \left(\overset{*}{l} = \lambda\frac{dt}{d\overset{*}{s}}\sqrt{-\overset{*}{g}}\right).$$

On en déduit, en posant $\alpha = \alpha_0/c^2$,

$$(21)\qquad \alpha_{00} = \frac{\alpha_0}{\sqrt{5}}\Phi_0, \qquad \text{avec} \quad \Delta\Phi_0 = -\overset{*}{l} \quad [6].$$

Φ_0 est le potentiel approché du champ scalaire. Remarquons que la contribution du terme électromagnétique de (13) est nulle, en première approximation.

Portant (17) et (21) dans l'expression de l'intégrale d'action du mouvement, nous obtenons

$$(22)\qquad \delta\int\left[\sqrt{\frac{1}{\xi}\left(1 + \frac{h^2}{\xi^2}\right)}\frac{d\overset{*}{s}}{dt} - \frac{h}{\xi^2}\gamma_{0i}\frac{dx^i}{dt}\right]dt$$
$$= -\frac{\sqrt{1+h^2}}{c}\,\delta\int\left[\frac{1}{2}V^A V_A + U - \frac{hc\beta}{\sqrt{1+h^2}}(\Phi_A V^A + \Phi_4) + \frac{\alpha_0}{\sqrt{5}}\Phi_0 + O(c^{-2})\right]dt.$$

L'intégrale du second membre de (22) est bien l'intégrale d'action du mouvement d'une particule d'épreuve en présence de trois champs.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Notations de M. A. Lichnerowicz (Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme, Masson, Paris, 1955).

(2) F. Hennequin, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) L. Mariot et P. Pigeaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 621.

(4) P. Pigeaud, *Ann. Inst. Fourier*, 13, n° 1, 1963, p. 181.

(5) *Voir* (2), p. 74.

(6) F. Hennequin et P. Pigeaud ont calculé α_{00} par (18) au lieu de (20), ce qui fait intervenir le terme U/3 dans α_{00} et *rend les équations du mouvement inacceptables.*

(Institut Henri Poincaré, Service des Théories physiques, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Modification des trajectoires de Regge par un potentiel de contact.* Note (*) de Mlle **Alix Jacquemin**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude de l'allure des trajectoires de Regge relatives à un potentiel contenant un terme de contact. Cette étude qui s'appuie sur l'amplitude de diffusion renormalisée indique que les trajectoires de Regge, auxquelles appartiennent les particules composées construites à partir de ce modèle, présentent certaines particularités.

Nous cherchons quelles modifications des trajectoires de Regge entraîne l'addition, à un potentiel donné $U(r)$, d'un potentiel de contact $\lambda^0 \delta(\vec{r})$. Dans un article antérieur [1] nous avons montré que, pour l entier, seule l'amplitude $l = 0$ est modifiée. Nous insistons sur le fait que ce résultat n'est valable que si l'amplitude de diffusion est renormalisée; sinon le potentiel de contact n'a pas d'effet. L'existence d'une interaction de contact peut conduire [1] à un modèle de particule composée (modèle X), différent du modèle de « bootstrap » (modèle H); le calcul de la constante de couplage du méson ρ nous a permis d'en illustrer les différences [2]. Il nous semble donc intéressant de chercher à déterminer si les particules composées du type X ont des trajectoires de Regge caractéristiques qui permettraient éventuellement de les distinguer des particules du type H.

Pour traiter ce problème nous définissons un potentiel $V_0(r_0)\,\delta(r - r_0)$ équivalent à $\lambda^0 \delta(\vec{r})$ à la limite $r_0 \to 0$ et nous cherchons les trajectoires correspondantes $l(k; r_0)$; par le passage à la limite $r_0 \to 0$ nous pouvons préciser de quelle façon le potentiel $\lambda^0 \delta(\vec{r})$ perturbe la trajectoire initiale. On peut montrer que les potentiels $\lambda^0 \delta(\vec{r})$ et $V_0 \delta(r - r_0)$, définis avec la même normalisation, i. e. reliés par $\lambda^0 = -4\pi V_0 r_0^2$, donnent à la limite $r_0 \to 0$ deux expressions identiques pour la matrice $S_{l=0}(k; r_0)$. En appliquant au potentiel $V(r) = V_0 \delta(r - r_0)$ la même méthode de résolution qu'en [1], on obtient l'expression

$$S_l(k; r_0) = \frac{1 - \frac{i\pi}{2} V_0 r_0 J_\nu(kr_0) H_\nu^{(2)}(kr_0)}{1 - \frac{i\pi}{2} V_0 r_0 J_\nu(kr_0) H_\nu^{(1)}(kr_0)} \qquad \left(\nu = l + \frac{1}{2}\right).$$

déjà donnée par plusieurs auteurs [3]. Lorsque r_0 tend vers zéro, on obtient pour $S_{l=0}(k; r_0)$ une expression identique à celle obtenue en [1], en prenant $\delta(0) = \lim_{r_0 \to 0} 1/2 r_0$.

Les trajectoires de Regge du potentiel $V_0 \delta(r - r_0)$ sont connues pour r_0 non nul [3]. C'est au passage à la limite $r_0 \to 0$ que joue notre principe de renormalisation : considérant λ^0 comme une constante nue, nous définissons [4] une constante renormalisée λ, supposée finie et non nulle, reliée à l'amplitude observable à $k^2 = 0$, ce qui se traduit par la condition

suivante sur $V_0(\lambda, r_0)$: $\lim_{r_0 \to 0} V_0 r_0 = -1 + (4\pi/\lambda) r_0 + o(r_0^2)$. Les trajectoires $l(k; r_0)$ sont obtenues en annulant le dénominateur de $S_l(k; r_0)$. Si nous nous limitons aux trajectoires qui donnent un état lié dans l'onde s, il existe une solution dans le cas $\lambda < 0$ seulement. A la limite $r_0 \to 0$, la trajectoire s'aplatit sur l'axe $\mathrm{Re}\, l = 0$; comme le numérateur de $S_l(k; r_0)$ tend également vers zéro, la matrice $S_{l=0}(k; r_0 = 0)$ est en fait bien définie : elle présente un pôle correspondant à un état lié au seul point $\rho_0 = -ik_0 = 4\pi/\lambda\, (\lambda < 0)$.

Considérons maintenant le potentiel $V(r) = U(r) + V_0 \delta(r - r_0)$, où $U(r)$ est supposé régulier; on obtient pour $S_l(k; r_0)$ l'expression

$$S_l(k; r_0) = e^{i\pi l} \frac{f_l^0(k) + V_0 \varphi_l^0(r_0) g_l^0(k, r_0)}{f_l^0(-k) + V_0 \varphi_l^0(r_0) g_l^0(-k, r_0)} = e^{i\pi l} \frac{f_l(k; r_0)}{f_l(-k; r_0)},$$

alors qu'en l'absence du potentiel de contact

$$S_l^0(k) = e^{i\pi l} \frac{f_l^0(k)}{f_l^0(-k)};$$

les quantités $\varphi_l^0(r)$, $g_l^0(\pm k, r)$ désignent respectivement la solution régulière et les solutions de Jost du potentiel $U(r)$ tandis que

$$f_l^0(\pm k) = \lim_{r \to 0} g_l^0(\pm k, r)\,(2l+1)\, r^l.$$

Pour étudier comment sont modifiées les trajectoires nous avons à comparer les solutions de $f_l^0(-k) = 0$ à celles de $f_l(-k; r_0) = 0$. Comme nous savons *a priori* qu'à la limite $r_0 \to 0$, pour l entier, seule l'onde $l = 0$ est perturbée, nous ne considérons que les valeurs $|l| < 1/2$.

En supposant que $U(r)$ se comporte comme $r^{-\beta} (\beta < 2)$ à l'origine, on peut déduire pour $f_l(k; r_0)$ la forme générale ($r_0 \sim 0$) :

$$f_l(-k; r_0) = f_l^0(-k) + \frac{V_0 r_0}{2l+1} f_l^0(-k) + \frac{V_0 r_0}{2l+1} r_0^{2-\beta} f_l^0(-k) + V_0 r_0^{2l+2} \alpha_l(-k) + \ldots.$$

Si nous ne tenons pas compte de la renormalisation,

$$\lim_{r_0 \to 0} f_l(-k; r_0) = f_l^0(-k), \qquad \text{d'où} \qquad S_l(k; r_0 = 0) = S_l^0(k);$$

si nous en tenons compte, ce qui se traduit pour la classe des potentiels $U(r)$ moins singuliers que $1/r$ à l'origine par la condition

$$\lim_{r_0 \to 0} V_0 r_0 = -1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} + \frac{\alpha(0)}{f^0(0)} \right) r_0 + o(r_0^2),$$

qui ne fait pas intervenir β explicitement ([5]), on obtient pour la fonction de Jost :

$$f_l(-k; r_0) = \frac{2l}{2l+1} f_l^0(-k) + \gamma r_0 f_l^0(-k) - \alpha_l(-k)\, r_0^{2l+1} + o(r_0^2), \qquad \gamma = \frac{4\pi}{\lambda} + \frac{\alpha(0)}{f^0(0)}.$$

A la limite $r_0 \to 0$, nous retrouvons les résultats obtenus en [1] pour l entier :

$$l \neq 0 : \quad f_l(-k; r_0) = \frac{2l}{2l+1} f_l^0(-k), \qquad \text{d'où} \qquad S_l(k; r_0 = 0) = S_l^0(k);$$

$$l = 0 : \quad f_l(-k; r_0) \sim r_0, \qquad \text{d'où} \qquad \lim_{r_0 \to 0} S(k; r_0) = \frac{\gamma f^0(k) - \alpha(k)}{\gamma f^0(-k) - \alpha(-k)}.$$

Pour préciser davantage de quelle façon évoluent les trajectoires à la limite $r_0 \to 0$, considérons l'exemple du potentiel $U(r) = U\,\theta(a-r)$. Nous avons choisi $U = 25$, valeur pour laquelle il existe deux états liés d'onde s et nous avons limité l'étude de $l(k; r_0)$ au domaine $k^2 < 0$ (pour $k^2 > 0$, l devient complexe, ce qui rend plus difficile la résolution numérique). Nous avons déterminé l'allure de $l(k; r_0)$ en calculant les zéros de $f_l(k; r_0)$ pour les valeurs [6] $l = 0$, $l = \pm 1/6$. La figure a indique l'allure des trajectoires en fonction de r_0 et du paramètre γ.

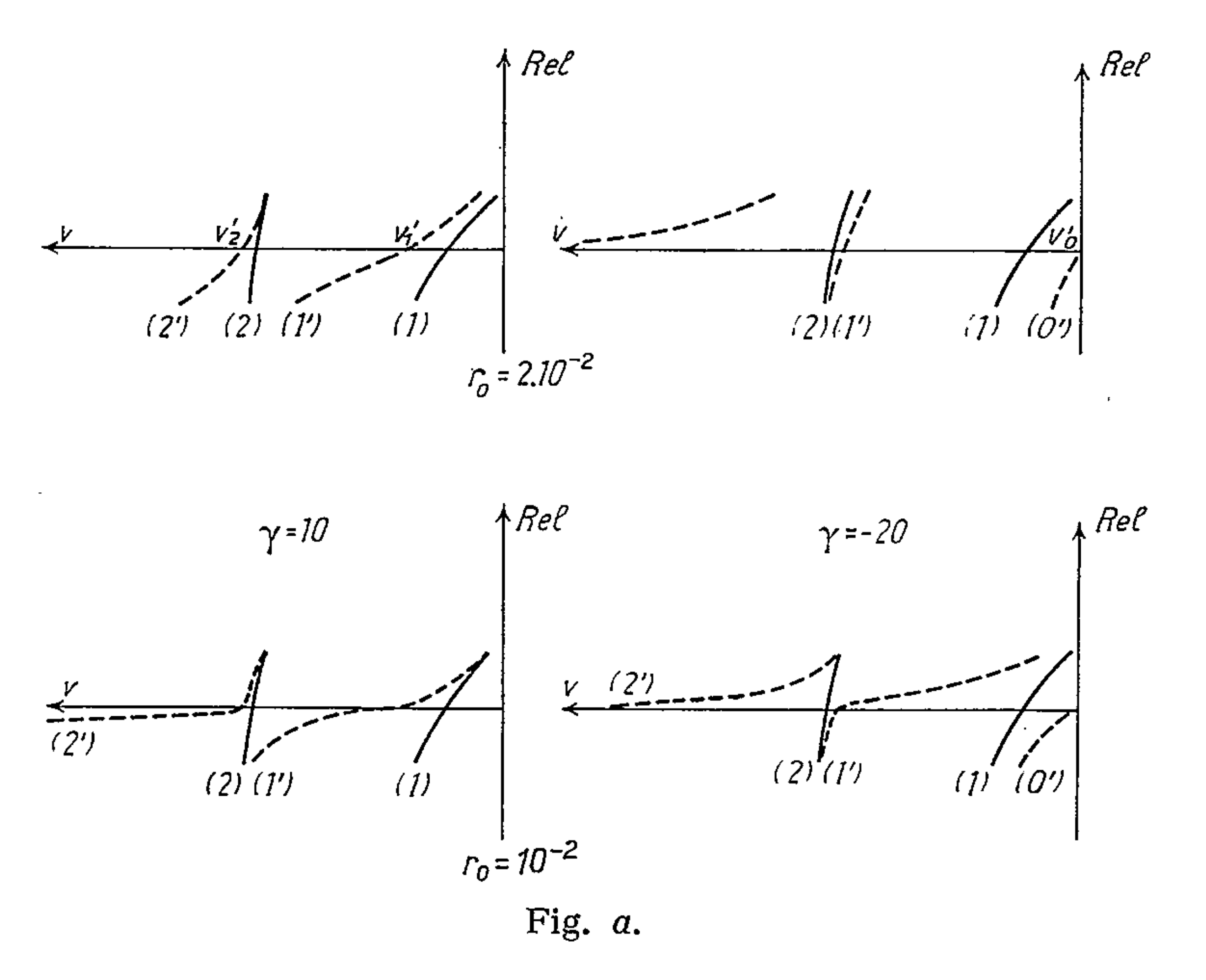


Fig. *a*.

De cette étude il ressort plusieurs propriétés intéressantes :

a. quel que soit le signe de λ, la superposition du potentiel $V_0\,\delta(r - r_0)$ cause un déplacement de l'état lié vers la gauche ($\Delta\varphi > 0$);

b. pour $\lambda < 0$, une nouvelle trajectoire apparaît qui donne un état lié d'onde s;

c. du domaine $l > 0$ au domaine $l < 0$, la trajectoire perturbée, par exemple (1′), passe d'une trajectoire initiale (1) à la plus proche à gauche (2); la trajectoire (2′) va à l'infini pour $l < 0$; il semble plausible, bien que nous n'ayons pu le vérifier numériquement, que la trajectoire (0′) rejoigne la première trajectoire de résonance;

d. la figure *b* indique l'allure de ces trajectoires à la limite $r_0 \to 0$: la pente s'annule aux points φ'_1, φ'_2 (ou φ'_0); (1′) vient coïncider avec (1)

pour $l > 0$, avec (2) pour $l < 0$, avec l'axe $l = 0$ entre (1) et (2); (2') vient coïncider avec (2) pour $l > 0$ et avec l'axe $l = 0$ pour $l \leqq 0$; seules les valeurs ν'_1, ν'_2 (ou ν'_0) correspondent aux états liés d'onde s de la matrice $S_{l=0}(k; r_0 = 0)$.

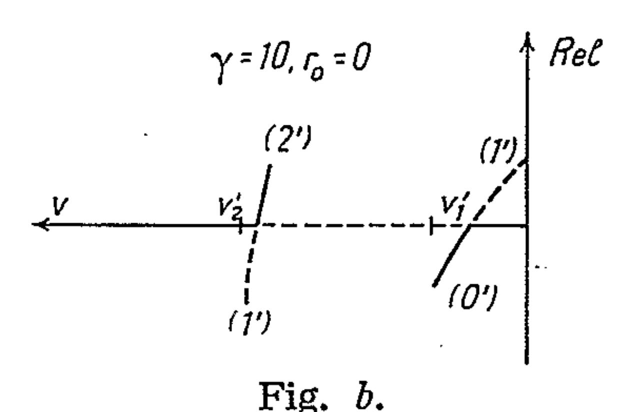


Fig. *b*.

Pour tout potentiel appartenant à la classe considérée, on peut montrer les propriétés suivantes, valables pour $l = 0$:

— déplacement de l'état lié vers la gauche quel que soit λ;

— apparition d'un nouvel état lié pour $\lambda < 0$.

Ceci indique que l'allure générale ne dépendrait pas de façon sensible du potentiel $U(r)$.

Dans la mesure où nos résultats seraient valables dans une théorie relativiste avec spineurs et où le photon serait une particule de type X, la trajectoire de l'état fondamental de l'orthopositonium couperait l'axe $l = 0$ au point $k^2 = 0$ qui correspond à l'état lié du photon.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) A. JACQUEMIN et B. JOUVET, *Renormalisation et propriétés de matrices S non relativistes et relativistes, résultant de couplages de Fermi* (à paraître au *Nuovo Cimento*).

(2) G. CLÉMENT, A. JACQUEMIN et B. JOUVET, *Nuovo Cimento*, 36, 1965, p. 287.

(3) A. BARUT et F. CALOGERO, *Phys. Rev.*, 128, 1963, p. 1392; V. ARUTYUNYAN et coll., *J. E. T. P.*, 18, 1964, p. 172.

(4) Notons que les conditions de renormalisation, introduites dans l'espace des impulsions par Zel'dovich et Sekine dans le cas particulier du potentiel de contact, sont équivalentes à notre définition de λ : YA. B. ZEL'DOVICH, *J. E. T. P.*, 11, 1960, p. 594; K. SEKINE, *Cahier de Physique*, 155, 1964, p. 177.

(5) Ceci n'est vrai que pour la classe considérée, à laquelle nous nous limiterons par souci de simplification dans nos formules; lorsque dans celles-ci l'indice l est omis, c'est $l = 0$ qui est sous-entendu ($\alpha \equiv \alpha_{l=0}$, $f^0 \equiv f_l^0 = 0, \ldots$).

(6) Ce choix nous a été imposé par le fait que les tables numériques des fonctions de Bessel n'existent que pour des valeurs très particulières de l'indice ν.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France, Paris.*)

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — *Particularités du passage du courant électrique à travers certains carburants en fonction de la température.* Note (*) de M. **R. Lamouche**, présentée par M. André Léauté.

Une cuve où plongent deux électrodes est successivement emplie de divers types de pétrole servant à alimenter les turbo-réacteurs d'aviation. De l'une à l'autre des deux électrodes, sous une différence continue de potentiel, il s'établit un courant de fuite dont on observe les variations en fonction de la température. Les courbes enregistrant ces variations, de — 25 à + 200°C et retour à l'ambiante, révèlent des anomalies qui se retrouvent plus ou moins accentuées ou décalées sur les divers types de carburants examinés.

La conductibilité électrique des isolants liquides a fait l'objet d'importants travaux au cours des cinq dernières années [(1) à (4)]. Notamment, MM. Guizonnier et Taris [(2), (3)] ont observé sur le benzène qu'aussitôt après l'établissement du champ électrique, la conductibilité s'affaisse et ils ont mis en lumière le rôle déterminant des homocharges dans cette instabilité, du moins quand l'isolant est humide. Le but de la présente Note a été d'étudier le passage du courant à travers d'autres hydrocarbures que le benzène, spécialement à travers ceux qui servent à alimenter les turbo-réacteurs d'aviation; on s'est proposé de faire porter l'observation sur toute la gamme des températures auxquelles ces carburants peuvent, en pratique, être soumis.

Pour cet objet particulier, qui était moins de déterminer des valeurs précises de résistivité que de déceler d'éventuelles anomalies dans la variation des courants de fuite en fonction de la température, il a été fait usage d'un dispositif expérimental, dont la figure 1 indique le schéma. Deux électrodes plongent dans une cuve C, qui contient successivement les divers pétroles expérimentés. Un générateur U permet de porter l'électrode A à un potentiel stabilisé de 2 000 V par rapport à la terre; le circuit se ferme, de l'électrode B à la terre, par une résistance R, qu'on peut régler de 10 à 200 MΩ. Un électromètre E, dont l'isolement entre quadrants dépasse $10^{14}\,\Omega$, est branché aux bornes de la résistance R et fournit par sa déviation l'intensité du courant traversant le pétrole. L'isolement de la cuve C, de la résistance R et de l'électromètre E est soigneusement contrôlé.

Un dispositif non figuré permet de porter progressivement le carburant en essai de — 25°C, température du frigidaire où il est d'abord entreposé, jusqu'à l'ébullition, voisine de 200°C pour cette famille de carburants. Il suffit ensuite d'arrêter le chauffage pour revenir doucement à l'ambiante. Tant à l'aller qu'au retour, de 5 en 5°C, la différence de potentiel entre les quadrants de l'électromètre est mesurée et l'on peut ainsi tracer la courbe de variation du courant en fonction de la température.

Cette courbe, qui n'a pas l'allure commune aux isolants, est, à titre d'exemple, donnée ci-dessous pour le pétrole TRO, qui est d'un emploi courant pour alimenter les moteurs d'aviation à réaction. L'échantillon

avait, à 20°C, une densité égale à 0,789. Sa teneur en eau ([5]), déterminée par la méthode Karl Fisher, a été trouvée de :

avant ébullition : 0,0037 °/₀₀ ± 0,0001 du poids d'eau;

après ébullition de 15 mn : 0,0029 °/₀₀ ± 0,0001 du poids d'eau;

une telle siccité rend peu probable la présence d'homocharges. Chacune des mesures était opérée assez longtemps après l'établissement du champ

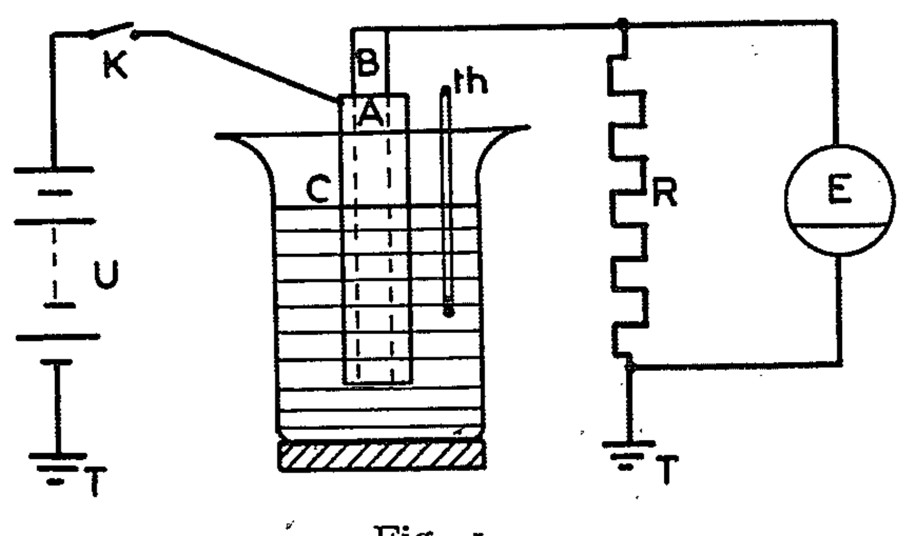


Fig. 1.

électrique pour que le courant fut stabilisé. En outre, la figure 2 montre pour l'échantillon TRO, à trois températures différentes, que ce courant stabilisé dépend à peu près linéairement du champ électrique. Sur l'échantillon TRO ainsi spécifié, les résultats de mesure du courant de fuite entre les électrodes au long du cycle de température, enregistrés sur la courbe de la figure 3, se laissent résumer comme suit :

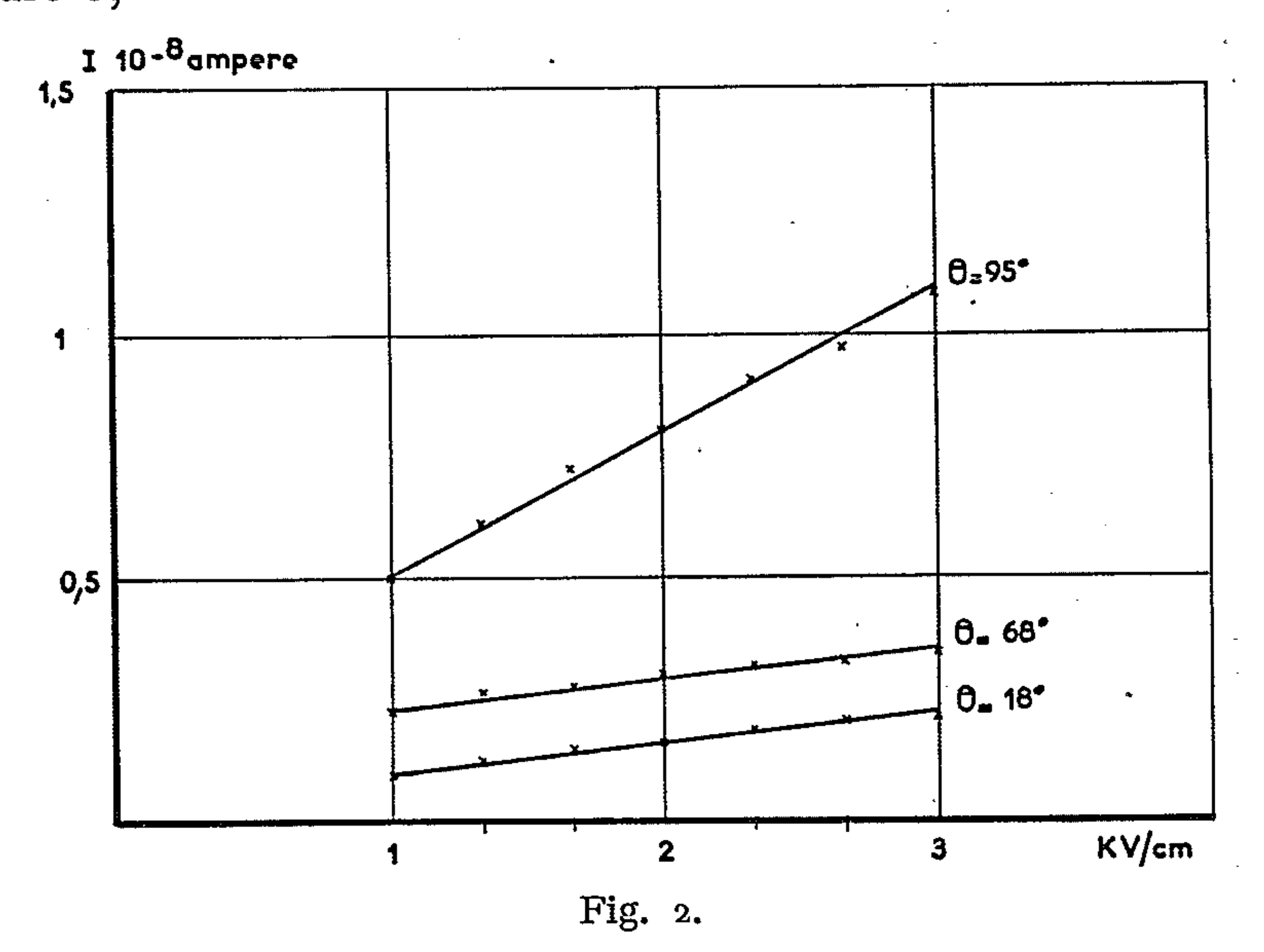


Fig. 2.

Le courant de fuite après avoir oscillé de 0,2 à $0,8.10^{-8}$ A entre — 25 et — 20°C, croît brusquement quand la température approche du zéro Celsius jusqu'à atteindre à — 2°C plus de 1000 fois sa valeur première. Cette ascension très rapide puisqu'elle se produit pour une variation de 10°C, est immédiatement suivie d'une baisse de même vitesse, comme le montre la courbe 1 de la figure 3. Le courant baisse ensuite lentement

jusqu'à un minimum de 0,1.10^{-8} A à 25°C, puis prend une croissance régulière conforme au comportement habituel des isolants. Aux alentours de 150°C, le courant marque une seconde anomalie, sous forme d'une diminution, beaucoup moins abrupte toutefois que la précédente.

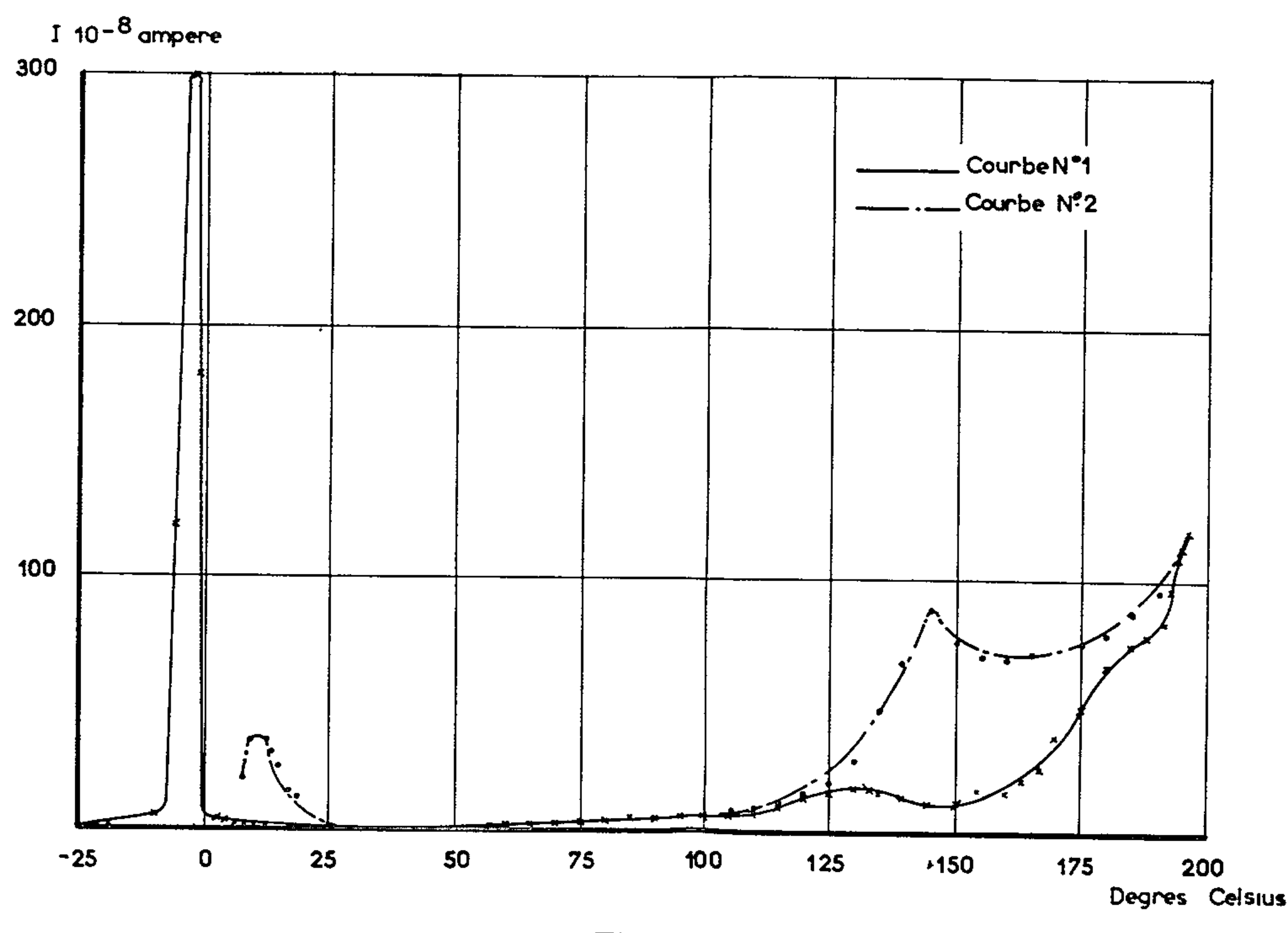


Fig. 3.

Au refroidissement, la courbe 2 de la figure 3 fait voir aussi deux anomalies dans sa décroissance sous forme de deux maximums qui sont localisés à des températures voisines de celles de l'aller, respectivement 140 et 10°C.

Comme il a été dit plus haut, l'ensemble des mesures correspondant à un cycle de températures a été répété à plusieurs reprises tant sur le même carburant TRO que sur des carburants différents, servant, eux aussi, à l'alimentation des turbo-réacteurs d'aviation. L'ampleur des anomalies peut être plus ou moins accusée, les températures auxquelles elles se produisent peuvent légèrement se déplacer, mais des particularités similaires de celles qui viennent d'être décrites sur l'exemple du pétrole TRO se retrouvent sur tous les autres carburants examinés.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. GUIZONNIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 807.
(2) R. GUIZONNIER et F. TARIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 943.
(3) F. TARIS et R. GUIZONNIER, *J. Phys. appl.*, suppl. n° 6, 1964.
(4) J. COQUILLON, *Rev. gén. Électr.*, décembre 1964.
(5) Analyse réalisée par les Laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

(75, *boulevard Kellermann, Paris*, 13e.)

MAGNÉTISME. — *Résonance paramagnétique électronique entre 4 et 290°K de l'acétate complexe* $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]\,Cl.8H_2O$. Note (*) de MM. **Raymond Clad** et **Jules Wucher**, transmise par M. Louis Néel.

Description des courbes d'absorption $\chi''(H)$ en bande X à diverses températures et pour diverses orientations d'un cristal par rapport au champ directeur. L'hypothèse d'une forte interaction d'échange entre les trois spins 3/2 d'une même molécule permet l'identification de certaines raies.

Des mesures de susceptibilité statique [([1]), ([2])] entre 0,4 et 300°K suggèrent que dans le complexe $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]\,Cl.8H_2O$ trois ions chromiques d'une même molécule sont en forte interaction d'échange, le couplage entre molécules voisines restant très faible. La théorie quantique ([3]) de trois spins 3/2 en interaction a permis d'interpréter l'essentiel des résultats expérimentaux au moyen de l'hamiltonien de spin $\mathcal{H} = I_0(\vec{s}_1\vec{s}_2 + \vec{s}_2\vec{s}_3 + \vec{s}_3\vec{s}_1)$, avec $I_0 = 30\,k$, qui amène une séparation en niveaux énergétiques caractérisés par les nombres de spin total $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ et les énergies $45\,k$, $120\,k$, $225\,k$ et $360\,k$ respectivement à partir du niveau fondamental $S = 1/2$.

L'accord entre théorie et expérience est encore meilleur en supposant ([3]) que l'une des interactions est égale à $(I_0 + I_1)$, avec $I_1 \simeq 3$ à $4\,k$, donc différente des deux autres, ce qui lève toutes les dégénérescences autres que celles de Kramers. En particulier, le niveau fondamental de quadruple dégénérescence se dédouble en deux niveaux doublement dégénérés de même spin $S = 1/2$. Ce dédoublement permet d'interpréter qualitativement une anomalie ([4]) de chaleur spécifique décelée aux températures de l'hélium liquide. Une étude récente ([5]) a permis d'établir la structure orthorhombique de ce complexe, la cellule élémentaire ($a = 13{,}7$ Å, $b = 23{,}2$ Å et $c = 9{,}2$ Å) contenant 4 molécules. Les atomes de chrome sont placés aux sommets d'un triangle équilatéral de 3,28 Å de côté. Cette disposition des ions chromiques milite en faveur d'une interaction isotrope ($I_1 = 0$), l'effet Stark pouvant alors être à l'origine du dédoublement du niveau fondamental.

Environ 200 courbes d'absorption $\chi''(H)$ ont été relevées à l'aide d'un spectromètre construit au laboratoire. Signalons ici, qu'en vue d'obtenir des signaux d'absorption pure, la fréquence du klystron est stabilisée automatiquement sur la fréquence de résonance de la cavité (environ 9 300 MHz). A partir d'une solution aqueuse de l'acétate complexe se déposent des cristaux sous forme de prismes (*fig.* 1) dont les bases parallèles approchent la forme d'un hexagone régulier. Désignons par A, B et C les trois diagrammes tournants suivants :

A. Le champ directeur H balaye le plan xy ($\theta = 90°$, φ variable de 10 en 10°).

B. H balaye un plan fixe contenant l'axe z (φ constant, θ variable de 10 en 10°).

C. H précessionne autour de l'axe z, avec $\theta \simeq 45°$ (φ variable de 10 en 10°).

A température ambiante, toutes les courbes d'absorption ont sensiblement l'allure de la figure 2. Le maximum de χ'' (H) correspond à un g apparent de $2{,}04 \pm 0{,}04$; le deuxième maximum, d'intensité

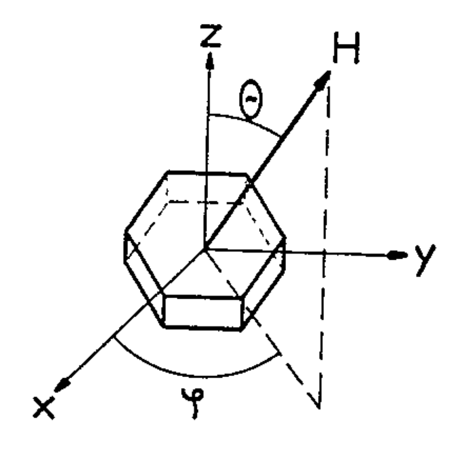


Fig. 1.

relative $0{,}21 \pm 0{,}03$, est caractérisé par un g de $0{,}79 \pm 0{,}03$. Remarquons l'absorption considérable à champ nul, qui est de $0{,}52 \pm 0{,}06$; $0{,}44 \pm 0{,}03$ et $0{,}38 \pm 0{,}10$ dans les diagrammes A, B et C respectivement.

A 77°K, l'absorption à champ nul reste importante, de l'ordre de 0,33 dans les diagrammes B et C. La raie caractérisée par $g = 0{,}79$ est maintenant à peine visible et d'intensité relative voisine de 0,05. Cette

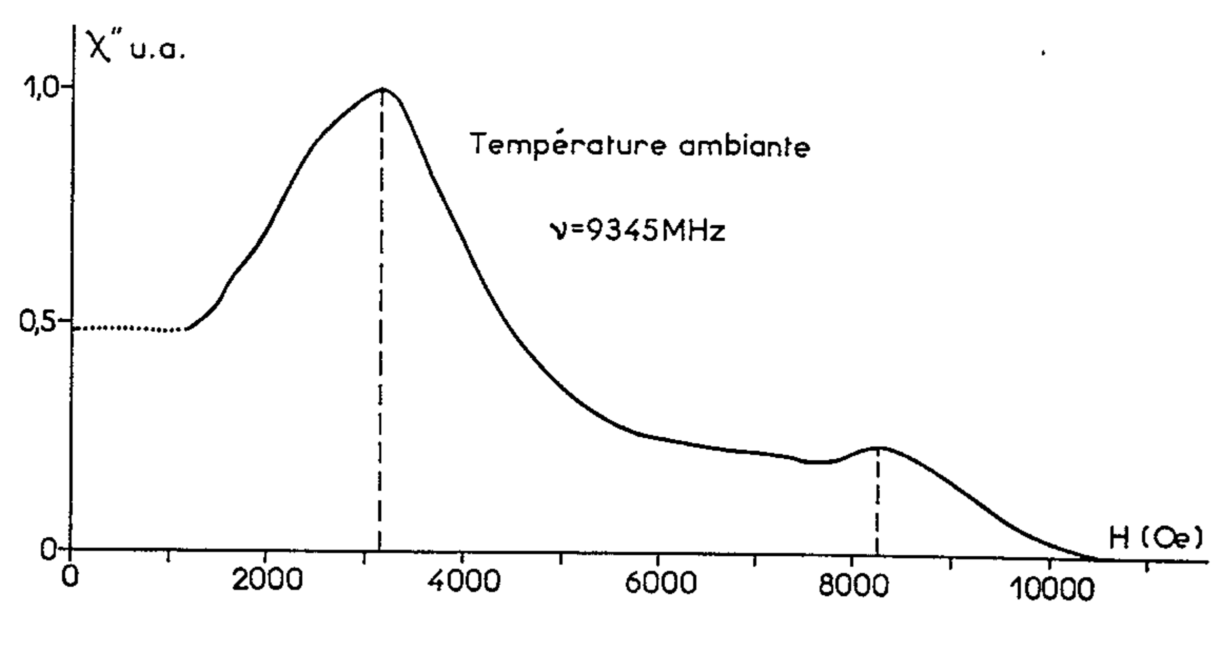


Fig. 2.

diminution d'intensité permet d'identifier cette raie comme provenant de transitions Zeeman dans les niveaux avec $S \geq 7/2$.

Aux températures de l'hydrogène liquide seuls les niveaux avec $S = 1/2$ et $S = 3/2$ sont peuplés. A 20,4°K on observe une anisotropie angulaire intéressante.

Diagramme A : L'absorption à champ nul reste importante, d'intensité relative voisine de 0,26. La position du maximum d'absorption peut être caractérisée par une relation de la forme

$$g(\varphi) = (g_x^2 \cos^2\varphi + g_y^2 \sin^2\varphi)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{avec} \quad g_x = 1{,}80 \quad \text{et} \quad g_y = 1{,}88.$$

Diagramme B : La position de la raie principale varie entre deux limites correspondant à des g de 1,80 et 1,90. Des raies satellites apparaissent nettement pour des positions du cristal où $30^{\circ} < \theta < 60^{\circ}$.

Diagramme C : De part et d'autre de la raie principale apparaissent des raies satellites dont le nombre, l'intensité relative et la position varient avec l'angle.

Pour une position fixe du cristal dans le diagramme C nous avons relevé des courbes χ'' (H) aux températures suivantes : 20,4; 18,9; 18; 17; 16; 15,3 et 14,6°K. La raie principale est ici sensiblement symétrique, ce qui permet de définir une largeur de raie à mi-hauteur. Cette dernière décroît linéai-

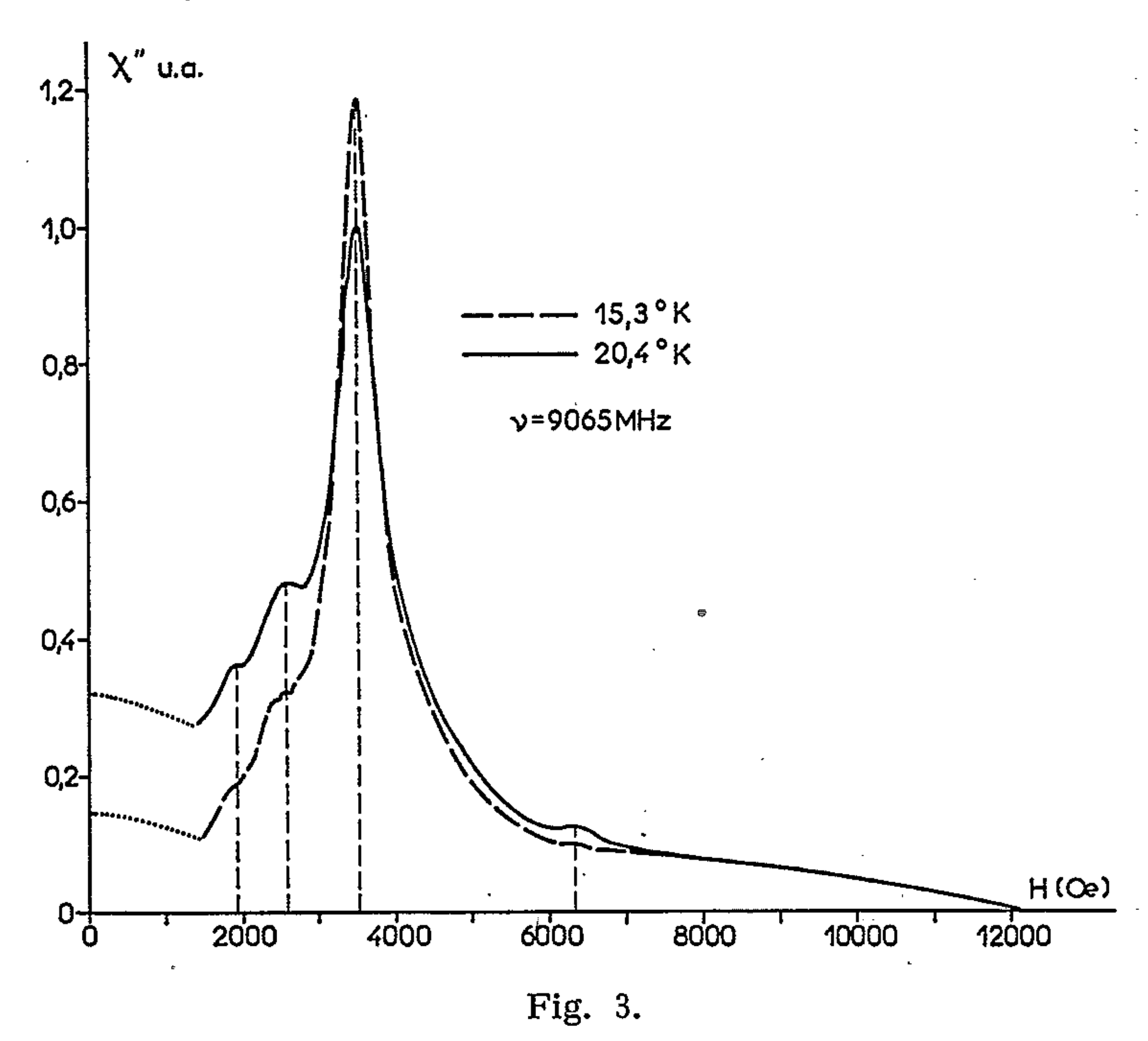


Fig. 3.

rement et passe de 1000 à 680 Oe. L'intensité de cette raie croît régulièrement, tandis que l'intensité des raies satellites décroît ainsi que l'absorption à champ nul. Nous avons porté, dans la même figure 3, χ'' (H) aux températures $T_1 = 20{,}4^{\circ}\mathrm{K}$ et $T_2 = 15{,}3^{\circ}\mathrm{K}$. Ces raies satellites sont donc attribuables à des transitions Zeeman du niveau $S = 3/2$, qui, dans cet intervalle de température, se dépeuple rapidement.

Aux températures de l'hélium liquide, seuls les niveaux avec $S = 1/2$ sont peuplés. A 4,2°K, l'absorption relative à champ nul est partout inférieure à 0,02.

En diagramme A, le maximum d'absorption est caractérisé par $g = 1{,}78 \pm 0{,}02$, mais la raie est dissymétrique et change de forme lorsque φ varie.

En diagramme B, la forme de la raie ne change pratiquement pas lorsque θ varie, sa position est caractérisée par $g = 1{,}79 \pm 0{,}02$.

En diagramme C, le facteur g correspondant au maximum d'absorption oscille entre 1,82 et 1,93. Des raies satellites dont le nombre, la position et la largeur dépendent de l'angle φ apparaissent sur les ailes de la raie principale. A titre d'exemple, la position de l'une d'elles, dont l'intensité relative est de $0{,}18 \pm 0{,}03$ oscille entre deux valeurs limites correspondant à $g_x = 0{,}74$ et $g_y = 1{,}25$ pour $\Delta\varphi = 90^{\circ}$.

Ces raies satellites proviennent vraisemblablement du niveau $S = 1/2$ immédiatement supérieur au niveau fondamental. Une étude à des températures inférieures à 4°K permettra de préciser ce point.

L'étude de cette substance a été faite sous forme de poudre dans le même domaine de température ainsi que l'étude des solutions aqueuses en fonction de la concentration et pour des températures variant entre 0 et 100°C. Les résultats de cette étude seront publiés dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) J. WUCHER et H. M. GIJSMAN, *Physica*, 20, 1954, p. 361.
(2) J. T. SCHRIEMPF et S. A. FRIEDBERG, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 296.
(3) A. ABRAGAM, J. HOROWITZ et J. YVON, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 489.
(4) J. WUCHER et J. D. WASSCHER, *Physica*, 20, 1954, p. 721.
(5) B. N. FIGGIS et G. B. ROBERTSON, *Nature*, 205, 1965, p. 694.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique*
3, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Simulation analogique d'un transducteur magnétique à cycle rectangulaire.* Note (*) de M. **François Lhote**, transmise par M. Louis Néel.

Dans des travaux précédents [(1), (2)], MM. Maizières, Lhote, Manesse et Henry ont décrit la simulation d'une bobine à noyau de fer par une méthode de commutation. Pour éviter les retards, bruits et aléas susceptibles d'être causés par les contacts mécaniques, un procédé statique est proposé; il autorise un fonctionnement rapide du calculateur et permet de représenter le cycle même dans le cas de saturation unilatérale, due par exemple à une préaimantation.

Hypothèses. — Un noyau de fer — dont le cycle, relevé à la fréquence du fonctionnement réel, est quasi rectangulaire — porte un enroulement de travail de n spires, en série avec un circuit de résistance totale r alimenté par une tension alternative $u(t)$, et un enroulement de n_0 spires parcouru par un courant continu i_0 (aimantation contrainte).

Les équations du système

$$u = ri + n\frac{d\varphi}{dt}, \qquad \varphi = f\left(i + \frac{n_0}{n} i_0\right)$$

peuvent s'écrire après passage aux variables-machine

$$\mathrm{U} = \mathrm{I} + \frac{d\Phi}{d\mathrm{T}}, \qquad \Phi = \mathrm{F}(\mathrm{I} + \mathrm{I}_0).$$

Le cycle $\Phi = \mathrm{F}(\mathrm{I} + \mathrm{I}_0)$ présente des flancs verticaux, et une pente l dans les branches saturées. De plus, lorsque le métal n'est pas porté à saturation, ou lorsque la saturation est unilatérale, les côtés du cycle obtenu sont parallèles à ceux du cycle limite (*fig.* 1) et ses sommets se placent sur une courbe d'aimantation confondue avec les segments AB, BC, CC', C'B', B'A'.

Il s'agit évidemment d'une interprétation approximative des phénomènes réels; toutefois, l'expérience, effectuée par exemple sur un tore de Rectimphy à grains orientés (*fig.* 2), montre que la valeur de l'approximation est suffisante pour rendre compte de l'hystérésis, qui constitue souvent dans les dispositifs magnétiques un phénomène secondaire vis-à-vis de la saturation.

Schéma de calcul (*fig.* 3). — Les équations à représenter sont mises sous la forme

$$\Phi = -\int_0^{\mathrm{T}} (\mathrm{I} - \mathrm{U})\, d\mathrm{T}, \qquad \mathrm{I} = \mathrm{F}^{-1}(\Phi) - \mathrm{I}_0.$$

Chaque point de la loi $\mathrm{F}^{-1}(\Phi)$ est obtenu par une translation de composantes $l(\mathrm{I}' + \mathrm{I}_0)$, $\mathrm{I}' + \mathrm{I}_0$, effectuée sur une courbe médiane $\mathrm{G}^{-1}(\Phi^*)$ composée des trois segments AD, DD', D'A' (*fig.* 1); la fonction $\mathrm{G}^{-1}(\Phi^*)$

est traduite par un simulateur de seuil à deux diodes D_1, D_2, associées à des résistances faibles devant $R : r_1$; $r_2 = r_1/\Phi_r$, et par un amplificateur de gain

$$\frac{1}{k} = \frac{1 + \Phi_r}{l}.$$

Fig. 1.

Fig. 2.

La projection du vecteur translation sur l'axe des courants doit être identique, à chaque instant, à la quantité variable $I + I_0$, lorsque $|I + I_0| < I_c$, et égale à $\pm I_c$ lorsque $|I + I_0| \geqq I_c$. A cette fin, le terme $I' + I_0$ est élaboré à partir de U et de I_0 au moyen d'un dispositif non linéaire, de transmittance $(1 + lp)^{-1}$, entre les niveaux de sortie $-I_c$ et $+I_c$ au-delà desquels il se sature; l'écrêtage en réaction est réalisé par les diodes D_3, D_4, et les résistances petites vis-à-vis de $R : r_3$; $r_4 = r_3/I_c$.

Dans ces conditions I′ satisfait à la même équation que celle qui régit le courant de travail lorsque $|I + I_0| \neq I_c|$:

$$l\frac{dI}{dT} + I = U.$$

L'identité de I et de I' est assurée si les conditions aux limites sont les mêmes pour les deux courants, donc si la saturation n'est pas atteinte. Lorsque la saturation est unilatérale, les conditions aux limites sont légèrement différentes; toutefois, l'erreur commise est minime, puisque l'inductance l est faible (souvent négligée); elle constitue plus une imperfection vis-à-vis des hypothèses d'idéalisation du cycle qu'envers la réalité physique.

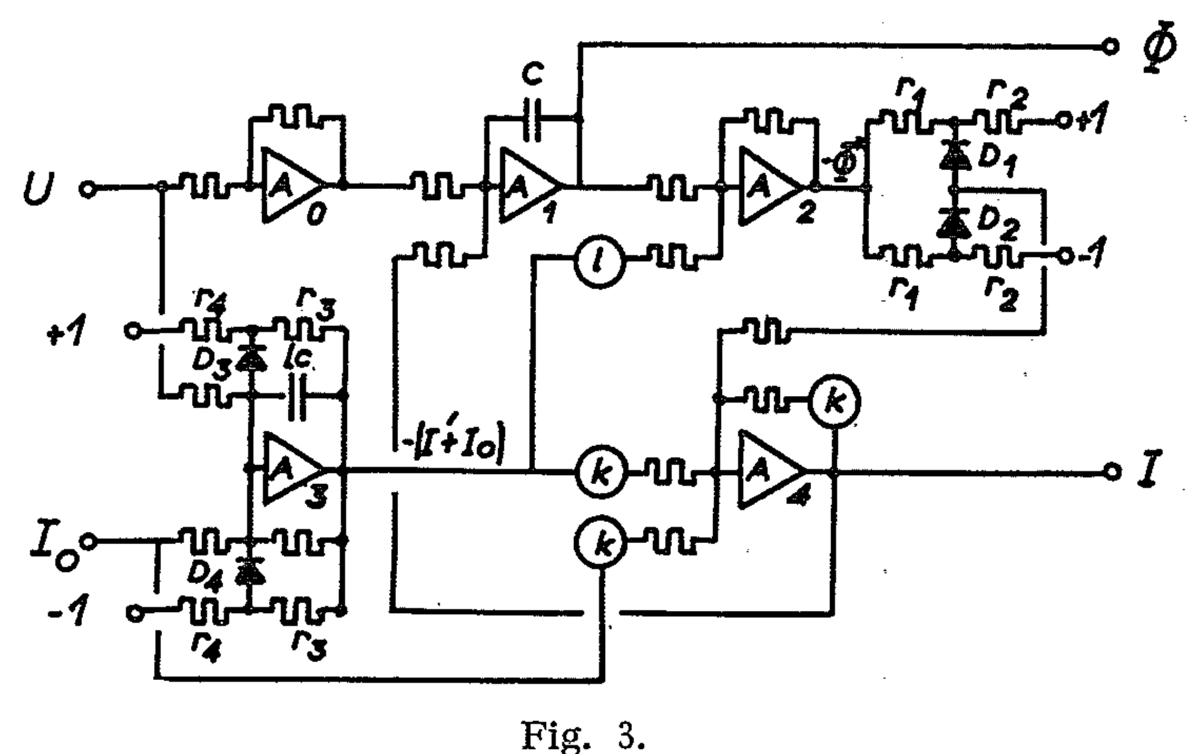


Fig. 3.
Les résistances non marquées valent R avec RC = 1 s.

Enfin, quand le noyau de fer présente une saturation bilatérale, le cycle est décrit convenablement puisque seules importent les valeurs extrêmes du vecteur de translation [1].

Le montage proposé n'utilise que quatre amplificateurs (A_0 appartient en général au dispositif engendrant U); il s'étend facilement au cas où les flancs du cycle offrent une pente $L \gg l$. De plus, le principe de la simulation exposée à propos du transducteur à aimantation contrainte est applicable à l'étude de systèmes magnétiques plus complexes.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4378.

(2) *Revue Automatisme*, 10, 1965, p. 102.

(*Laboratoires de l'Institut Électromécanique, 14, boul. Louis XIV, Lille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Variations du paramètre cristallin des trois variétés de wüstite solide dans leurs domaines d'existence respectifs.* Note (*) de MM. **Claude Carel, Dominique Weigel** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Des échantillons de wüstite solide de formule chimique FeO_x ont été préparés selon les conditions physicochimiques définies dans l'étude antérieure du diagramme d'état de ce protoxyde [1]; ils ont été trempés brutalement à partir de la température d'élaboration selon le mode opératoire précédemment décrit [2].

L'étude structurale a été effectuée à l'aide de rayons X de longueur d'onde 1,935 97 Å par la méthode de Debye et Scherrer. Le paramètre cristallin a_i a été calculé à 25°C à partir des diamètres des anneaux du spectre en retour par la méthode analytique de Cohen et Hess [[5], [6]]. Celle-ci nécessitant de longs calculs numériques, a été programmée en langage Fortran II et mise en œuvre sur une calculatrice électronique I. B. M. 1620.

Nous avons étudié les variations du paramètre a_i des trois wüstites W_1, W_2 ou W_3 (l'indice i vaut respectivement 1, 2 ou 3) en fonction, soit de la température de trempe à la composition définie par $x = 1,1025$, soit du paramètre de composition x à la température de trempe 1340°C (pour W_1 et W_2 seulement, car W_3 n'existe pas à 1340°C).

1. *Variations du paramètre avec la température de trempe.* — Les échantillons de même composition définie par $x = 1,1025$, ont été préparés à des températures θ définies à $\pm$ 2°C près, échelonnées entre 890 et 1340°C, puis trempés à partir de cette température.

La figure 1 rassemble les résultats obtenus. Les points expérimentaux semblent se répartir respectivement sur trois paraboles de régression ayant pour équation générale :

$$a_i = A_i\theta^2 + B_i\theta + C_i \qquad (1)$$

dont les coefficients ont été calculés par la méthode des moindres carrés. Le tableau I donne les valeurs de ces trois coefficients pour les trois variétés de wustite respectivement, a_i étant exprimé en angströms, et les intervalles de confiance respectifs Δa_i avec lesquels a_i peut être calculé par l'équation (1) au seuil de probabilité de 0,05. Les paraboles relatives à W_1 et W_2 se coupent au point A d'abscisse $\theta = 1153$°C et les paraboles relatives à W_2 et W_3 se coupent au point B d'abscisse $\theta = 957$°C. De même, les prolongements métastables des paraboles relatives à W_1 et W_3 se coupent au point C d'abscisse $\theta = 1043$°C. Or, l'intersection des trois frontières correspondantes du diagramme d'état de la wüstite solide antérieurement

publié [1] donne pour ces températures de transformation respectives : 1147, 958 et 1083°C. L'accord est satisfaisant surtout sur les deux frontières W_1/W_2 et W_2/W_3 et il est nettement moins bon sur la frontière métastable W_1/W_3.

TABLEAU I.

	A_i.	B_i.	C_i.	Δa_i.
W_1........	$3{,}995\,701 \cdot 10^{-8}$	$-10{,}066\,274 \cdot 10^{-5}$	4,355 175	±0,000 76
W_2........	$6{,}790\,857 \cdot 10^{-8}$	$-15{,}062\,903 \cdot 10^{-5}$	4,375 615	±0,000 49
W_3........	$1{,}873\,363 \cdot 10^{-8}$	$-3{,}735\,475 \cdot 10^{-5}$	4,312 239	±0,000 13

Les phénomènes de métastabilité rencontrés par P. Raccah et l'un de nous lors de l'établissement du diagramme général de la wüstite [1] se

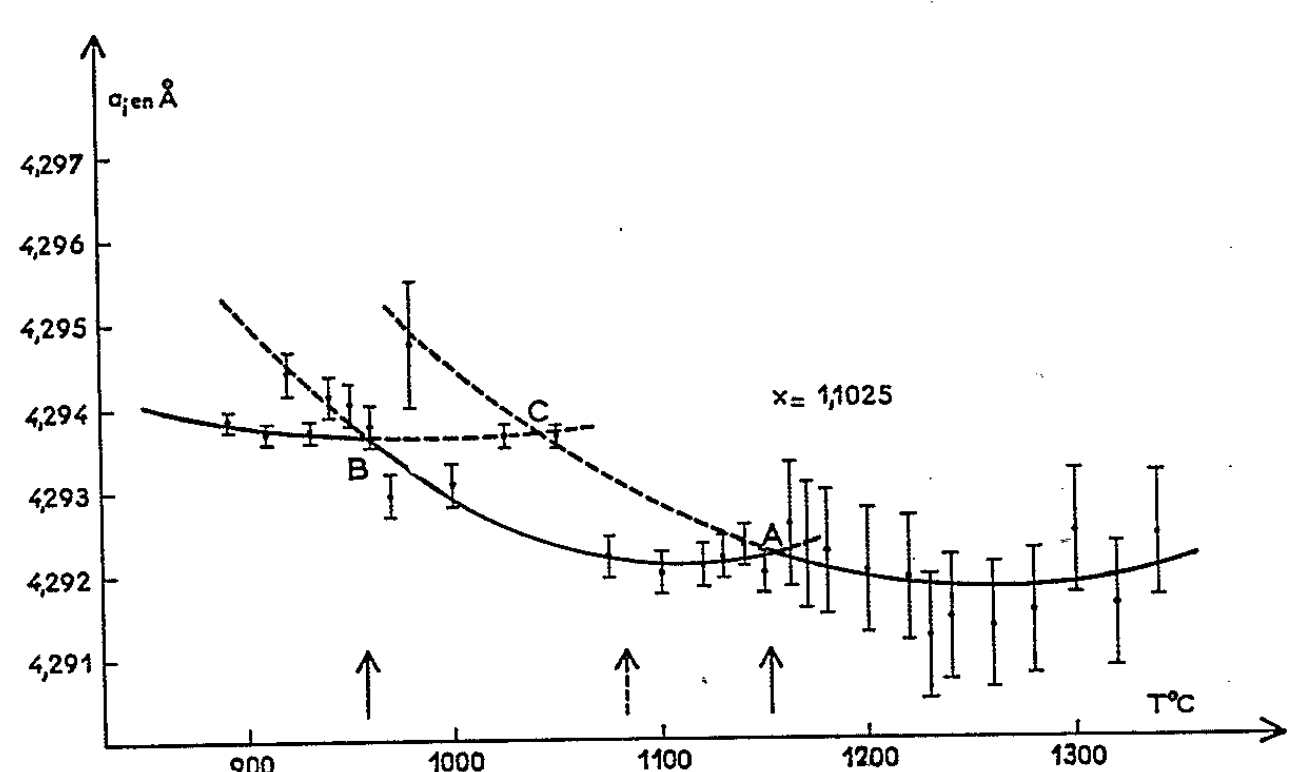


Fig. 1. — Variations du paramètre a_i de la wüstite W_i en fonction de la température Celsius à composition constante. Les flèches donnent l'abscisse du point de rencontre des frontières du diagramme général de la wüstite avec la verticale de composition $x = 1{,}1025$. Les arcs en pointillé sont des prolongements métastables. L'intervalle de confiance des divers points est indiqué par un petit segment vertical.

sont manifestés ici par le fait que certaines valeurs du paramètre cristallin donnent des points représentatifs très proches d'une parabole caractéristique d'une autre variété alors métastable. La parabole relative à W_1 est moins facile à définir vers les hautes températures où la dispersion des points expérimentaux est plus élevée : la proximité relative de la température de fusion (1390°C, environ) peut être responsable de ce phénomène.

2. *Variations du paramètre avec la composition.* — Des échantillons de composition échelonnées entre $x = 1{,}0460$ et $x = 1{,}1025$ ont été préparés de la même manière à 1340°C puis trempés.

La figure 2 rassemble les résultats obtenus.

Les points expérimentaux se répartissent en deux groupes sensiblement alignés respectivement sur deux droites de régression d'équations :

$$a_i = E_i + D_i x. \qquad (2)$$

Le tableau II donne les coefficients E_i et D_i de chaque droite, le coefficient de corrélation linéaire r de chaque groupe de points et l'intervalle de confiance avec lequel l'équation (2) permet le calcul de a_i exprimé en angströms, au seuil de probabilité de 0,05. La première droite correspond, pensons-nous, à W_1 et la seconde, à W_2 : c'est d'ailleurs dans l'espoir de vérifier expérimentalement la portion du diagramme d'état de la wüstite

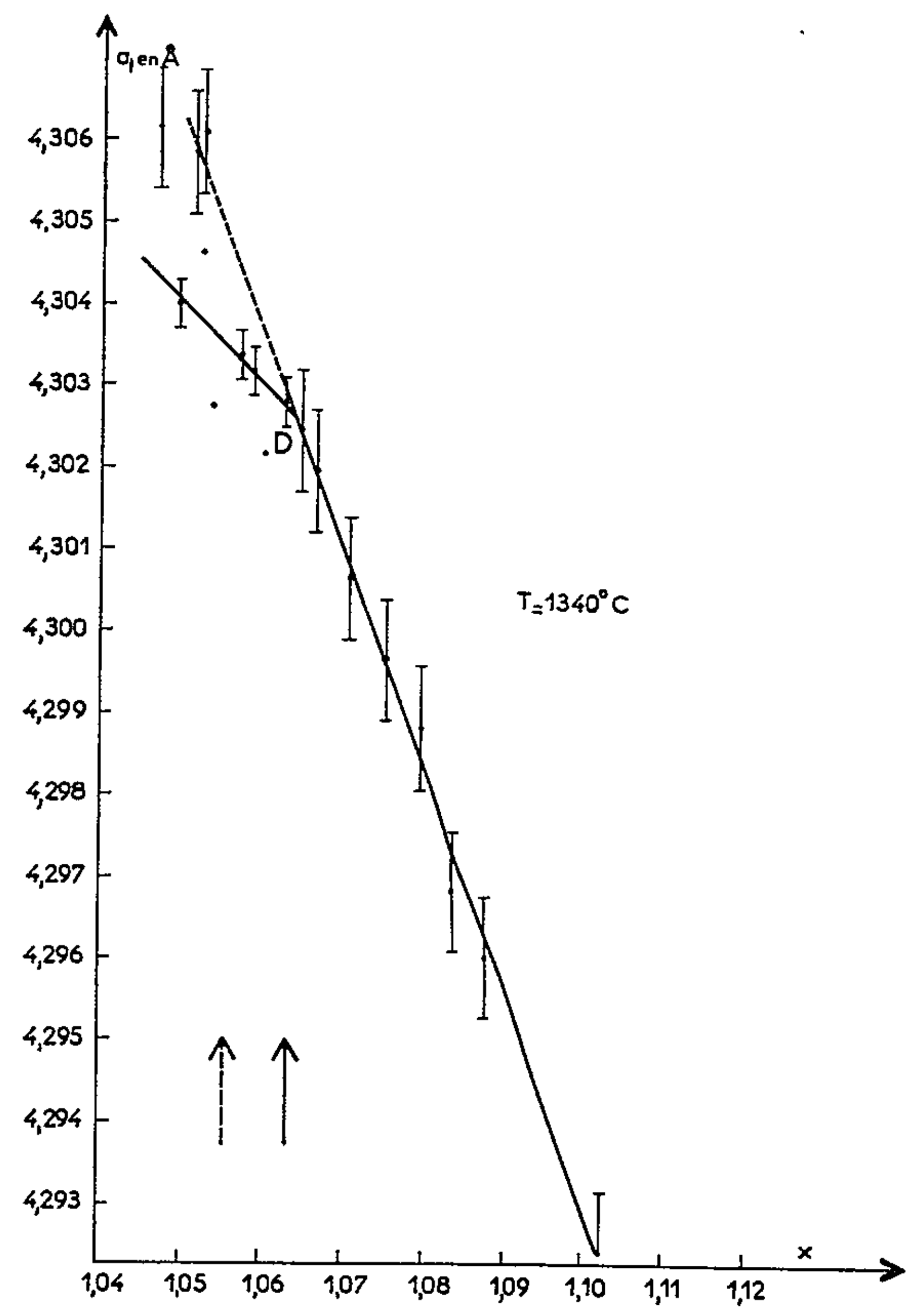


Fig. 2. — Variations du paramètre a_i de la wüstite W_i en fonction de la variable de composition x à 1340°C. Les symboles sont les mêmes que ceux de la figure 1.

relative aux températures supérieures à celle du point triple F [1] qu'une température aussi élevée que 1340°C a été adoptée malgré les difficultés signalées (§ 1).

TABLEAU II.

	D_i.	E_i.	r_i.	Δa_i.
W_1..........	0,266 153	4,585 675	0,996	± 0,000 81
W_2..........	0,102 538	4,411 652	0,995	± 0,000 30

Les deux droites de régression se coupent au point D d'abscisse $x = 1{,}0636$ alors que le diagramme d'état situerait le passage de W_1 à W_2 à 1340°C à l'abscisse $x = 1{,}0629$: l'accord entre ces deux valeurs constitue la première vérification expérimentale de cette frontière entre W_1 et W_2 proposée par extrapolation [1].

Certains points expérimentaux s'écartent notablement de la droite relative à W_2. L'existence de la frontière métastable entre W_1 et W_3 est peut-être responsable de ce fait : cette frontière correspondrait à $x = 1{,}0550$ à 1340°C, zone de composition où ces difficultés se produisent. D'autre part, certains points du domaine de W_2 se placent sur le prolongement métastable de la droite relative à W_1.

Ces résultats ne peuvent être rapprochés de nos résultats antérieurs (2) obtenus avec des températures de trempe inférieures.

Les présents résultats semblent bien confirmer que le passage d'une variété de wüstite à une autre se produit sans variation de volume et est une transformation du deuxième ordre [(3), (4)].

Remarque. — Dans une Note précédente (2) nous avons donné le paramètre cristallin de la wüstite à partir des raies en retour du spectre X après correction d'excentricité et d'épaisseur du film, par extrapolation graphique selon la méthode de Bradley et Jay. Les valeurs obtenues sont systématiquement supérieures à celles que fournit la méthode analytique de Cohen et Hess [(5), (6)].

Nous avons éprouvé la validité de cette dernière méthode en déterminant le paramètre du chlorure de sodium à 25°C à partir des cinq raies du spectre en retour de six clichés obtenus et traités dans les mêmes conditions que ceux de la wüstite. L'étude statistique de ces résultats conduit pour ce paramètre à la valeur $5{,}640\,29 \pm 0{,}000\,18$ Å en bon accord avec la valeur internationale.

D'autre part, lors de la synthèse des échantillons de wüstite, la précision avec laquelle est définie le mélange oxydoréducteur utilisé entraîne une erreur relative de l'ordre de 0,0015 sur x, soit une erreur absolue de $\pm 0{,}000\,35$ Å sur le paramètre. Les variations observées dans cette étude sont supérieures à cette valeur.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. Vallet et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
(2) C. Carel, D. Weigel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6126.
(3) C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.
(4) P. Vallet, C. Carel et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
(5) M. U. Cohen, *Rev. Sc. Instr.*, 6, 1935, p. 68 et 7, 1936, p. 1155.
(6) J. B. Hess, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 209.

*(Laboratoire de Chimie générale A
et Laboratoire de Chimie générale B,
Faculté des Sciences de Rennes.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques propriétés (rotation magnétique, susceptibilité diamagnétique et réfraction) de la liaison* B—H *dans les composés* $(R_2N)_2B—H$. Note de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Poursuivant l'étude systématique des liaisons contractées par l'atome de bore nous avons entrepris l'examen du comportement de la liaison bore-hydrogène. Nous avons volontairement limité cette première étude aux liaisons B—H qu'on peut qualifier de « normales » par opposition aux liaisons « en pont » ou liaisons « à trois centres » qui existent par exemple dans les boranes et leurs dérivés de substitution tels que

$$\begin{matrix} X_1 & & H & & X_3 \\ & B & & B & \\ X_2 & & H & & X_4 \end{matrix}$$

Les combinaisons renfermant ce type de liaison normale, à l'exclusion de toute liaison en pont, sont en nombre limité; il s'agit essentiellement des composés :

$$(RR'N)_2BH \quad \text{et} \quad RR'N(R''S)BH$$

Ayant déjà réalisé une étude détaillée de la liaison B—N [(1), (2)], nous avons préparé et étudié cinq composés du premier type.

Préparation et caractérisation. — Parmi les divers modes de préparation proposés dans la littérature [(3), (4), (5)], celui que nous avons adopté peut être représenté par le schéma :

$$R_2NH.BH_3 + 2R'R''NH \xrightarrow{RSH} (R'R''N)_2BH + R_2NH + 2H_2$$

L'addition d'une faible quantité de thiol au mélange réactionnel permet d'opérer à une température relativement peu élevée (70 à 100°C). Le composé $R_2NH.BH_3$ est lui-même obtenu suivant la méthode de Nöth et Beyer (6) :

$$R_2NH.HCl + LiBH_4 \rightarrow R_2NH.BH + LiCl + H_2$$

L'identité et la pureté des échantillons obtenus ont été établies par comparaison des spectres infrarouges et des constantes physiques avec les données de la littérature [(3) à (6)] ainsi que par la détermination de la teneur en bore. Nous avons également vérifié par cryoscopie dans le benzène que les combinaisons envisagées étaient bien monomères. Ces divers résultats se trouvent rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composé.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	M (g) calc.	M (g) tr.	B % calc.	B % tr.
$(CH_3)_4N_2BH$......	105-108	0,7672	1,4235	99,9	101,0	10,83	11,08
$(C_2H_5)_4N_2BH$.....	59-62/12	0,7865	1,4345	156,1	-	6,93	6,87
$(C_3H_7)_4N_2BH$.....	80-82/2	0,8020	1,4431	212,2	217,5	5,10	4,88
$(C_4H_9)_4N_2BH$.....	114-116/2	0,8071	1,4475	268,3	270,5	4,04	4,10
$(C_4H_9NH)_2BH$.....	49-51/2	0,7880	1,4310	156,1	159,0	6,93	7,09

Dans le tableau II nous avons indiqué les valeurs prises par la rotation magnétique $[\rho]_M$ et la susceptibilité χ_M moléculaires déterminées dans les conditions habituelles [7] ainsi que celles de la réfraction moléculaire R_M calculées à partir des valeurs de la densité et de l'indice de réfraction indiquées dans le tableau I suivant :

$$R_M = \frac{M}{d}\,\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2}.$$

Signalons ici que la rotation magnétique du composé $[(C_4H_9)_2N]_2BH$ a été déterminée à partir de mesures effectuées sur le composé pur d'une part et, d'autre part, sur des solutions dans le benzène, solvant dans lequel les mesures cryoscopiques montrent que le composé est monomère. La concordance entre ces deux séries de déterminations est satisfaisante 1512 et 1518 μrad pour les modules moléculaires. On peut donc penser que le composé ne présente à l'état liquide aucun phénomène d'association.

TABLEAU II.

Composé........	$(R_2N)_2BH$				$(RNH)_2BH$.
R..............	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_4H_9.
$[\rho]_M$ (μrad)...........	633	935	1225	1515	906
$10^6.\chi_M$ (u. é. m.)......	— 72,3	— 119,3	— 165,3	— 212,5	—125,4
R_M (cm³).............	33,12	51,47	70,14	88,89	51,26

Les résultats figurant dans le tableau II montrent tout d'abord que, pour les trois propriétés étudiées, les modules attribuables au groupement $—CH_2—$ sont pratiquement constants et très voisins respectivement de 73 μrad, — 11,4 u.é.m. et 4,65 cm³. Il semble donc justifié d'utiliser les valeurs des grandeurs (rotation magnétique, susceptibilité et réfraction) moléculaires pour calculer les contributions imputables à la liaison B—H.

En ce qui concerne l'Effet Faraday, il est facile d'atteindre directement les modules de groupe :

$$\rho_{\left[\left({}^{C}_{C}\!>\!N-\right)_2 B-H\right]} = 312 \quad \text{et} \quad \rho_{\left[\left({}^{C}_{H}\!>\!N-\right)_2 B-H\right]} = 304\ \mu\text{rad}.$$

Pour calculer la rotation de la liaison B—H isolée, il faudrait pouvoir évaluer avec sûreté les modules des groupements $B-N{<}^{C}_{C}$ et $B-N{<}^{H}_{C}$

dont le comportement est comme nous l'avons constaté [(1), (2)], fortement influencé par l'environnement : $\rho_{\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)}$ par exemple varie de 90 μrad dans les composés $R_nB(NR_2)_{3-n}$ à 121 μrad dans les composés $(RO)_2BNR'_2$. Dans ces conditions on ne peut que fixer des limites très éloignées entre lesquelles la valeur du module de rotation de la liaison B—H doit se situer, soit

$$31 \leq \rho_{(B-H)} \leq 204 \text{ μrad}.$$

Dans le domaine des susceptibilités magnétiques nous nous heurtons à la même difficulté que précédemment en ce qui concerne l'évaluation des modules des liaisons azotées. Ici encore nous pouvons calculer sans difficulté les contributions de groupe :

$$\chi_{\left[\left(\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}>N-\right)_2 B-H\right]} = -23,2.10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi_{\left[\left(\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}>N-\right)_2 B-H\right]} = -31,5.10^{-6}$$

Si une détermination précise de l'aimantation $\chi_{(B-H)}$ n'est pas permise, il est toutefois possible de préciser les limites entre lesquelles ce module doit être compris comme nous l'avons fait précédemment, mais de façon plus significative, car les variations subies par les modules $\chi_{\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)}$ et $\chi_{\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)}$ sont moins importantes que celles des modules de rotation

$$-10,6 \leq 10^6.\chi_{\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)} \leq -8,4,$$

$$-15,0 \leq 10^6.\chi_{\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)} \leq -13,7.$$

On obtient

$$-6,4 \leq 10^6.\chi_{(B-H)} \leq -1,1,$$

ce qui est très compatible avec les valeurs déjà trouvées (9) :

$$10^6.\chi_{(B-C)} = -2,4; \qquad 10^6.\chi_{(B-O)} = -4,8_5; \qquad 10^6.\chi_{(B-S)} = -10,9.$$

Pour les réfractions de liaisons, les travaux de Mikhailov (10) montrent que la liaison B—N se caractérise comme les liaisons B—C, B—O et B—S par un module pratiquement constant. Dans ces conditions le calcul de la contribution imputable à la liaison B—H ne présente aucune difficulté. Compte tenu des valeurs déjà proposées pour les liaisons carbonées et azotées (11) :

$$R_{(C-C)} = 1,29_6; \qquad R_{(C-H)} = 1,67_6; \qquad R_{(N-C)} = 1,57; \qquad R_{(N-H)} = 1,76$$

et pour la liaison bore-azote (10) :

$$R_{(B-N)} = 1,98 \text{ cm}^3$$

on obtient

$$R_{(B-H)} = 2,8 \pm 0,1 \text{ cm}^3.$$

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283.
(2) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1233.
(3) H. NÖTH, V. A. DOROCHOV, P. FRITZ et F. PFAB, *Z. Anorg. allgm. Chem.*, 318, 1962, p. 293.
(4) B. M. MIKHAILOV et V. A. DOROCHOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1961, p. 2084.
(5) B. M. MIKHAILOV et V. A. DOROCHOV, *Zhur. Obshchei Khim.*, 32, 1962, p. 1511.
(6) H. NÖTH et H. BEYER, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 928.
(7) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.
(8) J.-P. LAURENT et G. CROS (non publié).
(9) F. GALLAIS, J.-P. LAURENT et G. CROS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.
(10) B. M. MIKHAILOV, T. A. SHCHEGOLEVA et YU. N. BUBNOV. *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 413.
(11) A. S. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514; *Chem. Ind.*, 1950, p. 358; *J. Phys. Chem.* 58,, 1954, p. 174.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'équilibre monomère-dimère dans les solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate* (II) *de sodium : influence de l'addition de sels et d'affaiblisseurs de la liaison hydrogène.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'addition de sels déplace l'équilibre au profit, soit du monomère, soit du dimère; il peut y avoir grande influence tout à la fois de la nature de l'anion et de la nature du cation. Des affaiblisseurs connus de la liaison hydrogène, thiocyanates, sels de lithium, urée, favorisent le monomère. Des informations complémentaires peuvent être tirées de la cinétique d'établissement des équilibres.

Il a été reconnu que les solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate (II) de sodium (ferroaquopentacyanure de sodium) renferment deux types de constituants, une forme monomère et une forme dimère, susceptibles de coexister en équilibre [1]. L'équilibre est déplacé en faveur du monomère par augmentation de la dilution, en faveur du dimère par élévation de la concentration. Il a été observé aussi que l'addition de chlorure ou de nitrate de sodium déplace l'équilibre au profit du dimère, ce qui se traduit par une diminution de la valeur calculée pour la constante d'équilibre, exprimée par le rapport du carré de la concentration du monomère à la concentration du dimère. C'est ainsi que, si l'on opère, à la température de 10°C, en solution maintenue au pH 10 par l'emploi d'un tampon au borate, en présence de chlorure de sodium molaire, on calcule, quand la concentration du ferroaquopentacyanure est assez faible, une valeur sensiblement fixe pour la constante d'équilibre rapportée aux concentrations, de l'ordre de $0{,}65 \cdot 10^{-3}$, tandis que, dans les mêmes conditions, mais en l'absence de chlorure de sodium, la constante d'équilibre est de l'ordre de $1{,}1 \cdot 10^{-2}$.

L'expérimentation a été étendue à d'autres sels; tous agissent sur les équilibres, mais il est manifeste que leur influence ne saurait être attribuée seulement à un effet d'ordre thermodynamique sur les valeurs des coefficients d'activité. Les résultats sont, en effet, très variables avec la nature du sel ajouté et il peut y avoir grande influence tout à la fois de la nature de l'anion et de la nature du cation. Aussi bien, pour éliminer toute influence éventuelle des ions introduits par le tampon, est-il préférable d'opérer en milieu non tamponné.

Voici d'abord des résultats relatifs à l'influence des anions. Les expériences ont porté sur divers sels de sodium, généralement en solution normale, à la température de 10°C. On relate, dans le tableau I, les valeurs des constantes d'équilibre K, calculées pour une concentration globale *c* déterminée du ferroaquopentacyanure, exprimée en molarité.

Il apparaît nettement que les anions peuvent être séparés en deux groupes : ceux qui, comme le chlorure, favorisent la production du polymère, donc abaissent la valeur de la constante d'équilibre, et ceux qui,

au contraire, favorisent la production du monomère, donc élèvent la valeur de la constante d'équilibre.

TABLEAU I.

	c.	K.
Iodure de sodium M	$5{,}88.10^{-4}$	$0{,}11.10^{-3}$
Bromure de sodium M	$4{,}63.10^{-3}$	0,57 »
Perchlorate de sodium	4,82 »	0,58 »
Chlorure de sodium M	4,76 »	0,60 »
Formiate de sodium M	4,11 »	0,69 »
Nitrate de sodium M	4,23 »	0,72 »
Fluorure de sodium M	4,63 »	0,76 »
Sulfate de sodium M/2	4,56 »	1,47 »
Sans addition	$1{,}72.10^{-1}$	$0{,}85.10^{-2}$
Ferrocyanure de sodium M/4	1,70 »	5,7 »
Thiocyanate de sodium M/10	1,75 »	7,6 »
Thiocyanate de sodium M	1,75 »	> 3

Le classement de la majorité de ces ions rappelle celui des séries dites lyotropes [2], mais une inversion totale se manifeste pour le thiocyanate qui passe d'une extrémité du classement à l'autre. Il favorise, de façon si considérable, la production du monomère que la dépolymérisation est presque totale quand on l'emploie en solution molaire et que, même pour une concentration dix fois plus faible que celle des autres sels, c'est encore lui qui déplace le plus l'équilibre au profit du monomère. Si l'on rapproche un tel résultat de la propriété connue des thiocyanates de jouer le rôle d'affaiblisseurs de liaison hydrogène, on est conduit à trouver là un nouvel argument en faveur de la présomption que les deux ions monomères du ferroaquopentacyanure seraient liés dans le dimère par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

En ce qui concerne le rôle des cations, des expériences, effectuées sur divers chlorures alcalins dans les mêmes conditions, ont conduit aux résultats suivants :

	c.	K.
Chlorure de potassium M	$4{,}89.10^{-3}$	$0{,}17.10^{-3}$
» sodium M	4,76 »	0,60 »
» lithium M	$4{,}60.10^{-2}$	$1{,}2\ .10^{-2}$

L'influence du cation est donc, elle aussi, fort grande, puisque la constante d'équilibre est multipliée par 20 quand on passe du chlorure de sodium au chlorure de lithium sans changer la concentration. Cette action de l'ion lithium, favorable au monomère, peut également être mise en relation avec la propriété de l'ion lithium de pouvoir agir comme affaiblisseur de liaison hydrogène.

Dans le même ordre d'idée, il est connu que des corps comme l'urée sont susceptibles de jouer le rôle d'affaiblisseurs de la liaison hydrogène.

Des essais, effectués en présence d'urée, ont donné les résultats que voici :

	c.	K.
Solution d'urée 6 M	$1{,}70.10^{-1}$	$5{,}5\ .10^{-2}$
» 3 M	1,70 »	2,6 »
» M	1,75 »	1,15 »
Sans addition	1,72 »	0,85 »

Il n'est donc pas douteux que l'urée exerce une action favorable au monomère et il est assurément remarquable que des affaiblisseurs de la liaison hydrogène aussi différents, des anions comme les thiocyanates, des cations comme le lithium, des corps électriquement neutres comme l'urée, agissent tous pour déplacer les équilibres au profit du monomère dans les solutions de ferroaquopentacyanures.

Il serait certes désirable de pouvoir séparer, dans le cas des sels, ce qui, dans les influences relatées, est attribuable respectivement aux anions et aux cations. En tout cas, il est possible de recueillir des informations complémentaires à partir des données cinétiques.

Soit c la concentration globale du ferroaquopentacyanure, comptée en monomère, x la concentration du monomère au temps t, $(c-x)/2$ la concentration du dimère, k la constante de vitesse de la réaction de dépolymérisation, k' la constante de vitesse de la réaction de dimérisation; la loi de variation de x en fonction de t est donnée par l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt}=k\frac{c-x}{2}-k'x^2$$

dont l'intégration conduit à l'expression :

$$\text{Log}\left(\frac{4x_0+K-\sqrt{K^2+8Kc}}{4x_0+K+\sqrt{K^2+8Kc}}\cdot\frac{4x+K+\sqrt{K^2+8Kc}}{4x+K-\sqrt{K^2+8Kc}}\right)=\sqrt{\frac{k^2}{4}+2kk'c}.t,$$

où x_0 est la concentration du monomère au temps $t=0$ et K la constante d'équilibre, égale au rapport des constantes de vitesse k/k'.

L'équation qui précède a pu être soumise à contrôle expérimental et il a été possible de procéder à des évaluations de k et de k'. Si les déterminations ne sont pas assez précises pour atteindre mieux que des ordres de grandeur, les résultats n'en sont pas moins instructifs. En voici de relatifs à l'influence des anions (on a utilisé comme unités la mole et la minute) :

	K.	k.	k'.
Iodure de sodium M	$0{,}18.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$	22
Perchlorate de sodium M	0,58 »	3,0 »	5,1
Bromure de sodium M	0,57 »	2,4 »	4,2
Chlorure de sodium M	0,60 »	3,3 »	5,5
Sans addition	$0{,}85.10^{-2}$	2,4 »	0,28
Ferrocyanure de sodium M/4	5,7 »	3,0 »	0,052
Thiocyanate de sodium M/10	7,6 »	3,0 »	0,04

Il est manifeste que la constante de vitesse k de la réaction de dépolymérisation est toujours trouvée du même ordre de grandeur, que c'est essentiellement aux variations de la constante de vitesse k' de la réaction de dimérisation que se relient les variations de la constante d'équilibre K. Ainsi, c'est le monomère dont le comportement est considérablement affecté par la nature des anions présents, tandis que le dimère n'y serait que très peu sensible [3].

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4281.

(2) *Cf.* Mme A. DOBRY, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 49.

(3) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mme Claude Friedrich.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Données cristallographiques sur le chlorure d'or monovalent.* Note (*) de MM. **Lucien Capella** et **Claude Schwab**, transmise par M. Louis Royer.

Le chlorure d'or monovalent préparé par dissociation thermique à 160°C du trichlorure a été obtenu sous forme d'une poudre jaune très fine. Ce composé est orthorhombique :

$$a = 6{,}41\ \text{Å}, \quad b = 3{,}36\ \text{Å}, \quad c = 9{,}48\ \text{Å}, \quad Z = 4.$$

Le chlorure d'or monovalent a été obtenu par dissociation thermique à 160°C à l'air du chlorure d'or trivalent. Ce dernier est préparé par passage d'un courant de chlore gazeux ($p = 760$ mm de mercure) sur une feuille d'or chauffée aux environs de 200°C. Les cristaux de trichlorure d'or, de couleur rouge, très hygroscopiques, se déposent après sublimation dans les parties froides de l'appareillage.

Le monochlorure, lui, se présente sous la forme d'une poudre jaune très fine dont l'examen au microscope à réflexion ou à transmission ne nous a permis d'observer que très rarement, aux très forts grossissements, quelques contours rectangulaires ou triangulaires. Nous n'avons jamais pu obtenir de cristaux suffisamment gros pour faire une étude radiocristallographique de monocristaux.

La coloration du monochlorure d'or évolue avec le temps par suite de sa décomposition à l'air en Au et $AuCl_3$. Aussi ce n'est qu'en opérant sur des poudres dans des tubes capillaires scellés que nous avons pu obtenir des diagrammes de rayons X exploitables. Nous avons alors vérifié, d'une part que le corps n'avait pas évolué après plusieurs jours, son spectre n'ayant pas varié, et d'autre part, par analyse chimique que la composition de ce sel correspondait bien à AuCl.

Tous les radiogrammes de poudres, réalisés avec des nombreux échantillons sont identiques et présentent un spectre de raies fines et un fond continu normal. Ils ont été interprétés suivant la méthode d'Ito et de Lipson-Hess ([2]). Les résultats sont donnés dans le tableau I. Le monochlorure d'or ainsi préparé n'est donc pas amorphe ([1]) mais bien cristallisé.

Les dimensions de la maille sont :

$$a = 6{,}41\ \text{Å}, \quad b = 3{,}36\ \text{Å}, \quad c = 9{,}48\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale est 7,4 d'après Rose ([3]), 7,8 d'après Biltz et Herzer ([4]). La densité calculée pour $Z = 4$ est de 7,57.

Les réflexions h, k, l n'existant que pour $h + l = 2n$ traduisent un réseau du type B pouvant appartenir à de nombreux groupes spatiaux.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de AuCl.

Chambre de 360 mm de circonférence, radiation Cu K_α filtrée.
Intensités : FF, très fort; F, fort; M, moyen; f, faible; ff, très faible.

$\sin^2\theta$ mesurés.	$\sin^2\theta$ calculés.	$h, k, l.$	d calculés.	I.
0,0211	0,0210	1 0 1	5,31	F
0,0525	0,0525	0 1 0	3,36	f
0,0577	0,0577	2 0 0	3,20	f
0,0736	0,0735 0,0738	1 1 1 1 0 3	2,84	F
0,0788	0,0789	0 1 2	2,74	f
0,0841	0,0841	2 0 2	2,66	FF
0,1055	0,1056	0 0 4	2,37	M
0,1261	0,1263	1 1 3	2,17	M
0,1365	0,1364 0,1366	3 0 1 2 1 2	2,08	F
0,1786	0,1794	1 0 5	1,82	M
0,1887	0,1889 0,1892	3 1 1 3 0 3	1,77	f
0,2101	0,2100	0 2 0	1,68	F
0,2309	0,2308 0,2310 0,2319	4 0 0 1 2 1 1 1 5	1,60	F
0,2410	0,2376 0,2417	0 0 6 3 1 3	1,57	M
0,2601	0,2572	4 0 2	1,51	f
0,2937	0,2941 0,2948 0,2953	2 2 2 3 0 5 2 0 6	1,418	F
0,3151	0,3156	0 2 4	1,370	f
0,3354	0,3364 0,3378	4 0 4 1 0 7	1,326	F
0,3670	0,3672	5 0 1	1,271	ff
0,3858	0,3903	1 1 7	1,233	f
0,3973	0,3992	3 2 3	1,218	f
0,4187	0,4197 0,4200 0,4224	5 1 1 5 0 3 0 0 8	1,187	M
0,4503	0,4532	3 0 7	1,144	M
0,4917	0,4935	1 3 1	1,097	f
0,5017	0,5053	2 2 6	1,084	M
0,5239	0,5193 0,5256	6 0 0 5 0 5	1,066	M
0,5450	0,5457 0,5463 0,5464	6 0 2 1 3 3 4 2 4	1,043	F
0,5567	0,5566	2 3 2	1,032	f

La présence de réflexions o, o, l sans conditions réduit le choix du groupe à l'un des quatre groupes suivants :

$$D_2^6, \quad C_{2v}^{11}, \quad C_{2v}^{14}, \quad D_{2h}^{19}.$$

Une étude de la structure est en cours.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 3, 1957, p. 716.

(2) Henry, Lipson et Wooster, *The interpretation of X-Ray diffraction photograph*, 1951.

(3) K. Rose, *J. Chem. Soc.*, 67, 1895, p. 905.

(4) W. Biltz et Herzer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1926, p. 96.

(*Laboratoires de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille,* et *Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du corps solide de la Faculté des Sciences, rue de l'Université, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des nitriles sur les dérivés nitrés aromatiques et hétérocycliques.* Note (*) de Mlle **Thérèse Marey**, MM. **Pierre Fournari** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèses et études physicochimiques des produits de condensation de nitriles du type A—CH_2—CN sur les dérivés nitrés aromatiques et hétérocycliques. Étude physicochimique des produits de la réaction.

Par condensation du cyanure de benzyle, ou de ses dérivés de substitution, sur le nitrobenzène, Davis [(1), (2), (3)] a isolé des produits de condensation auxquels il a attribué la structure (I).

Nous avons tenté de généraliser cette réaction à la série hétérocyclique en réalisant diverses structures telles que (II), présentant en A ou B (ou en A et B) des restes hétérocycliques.

Y—C₆H₄—C(CN)=C₆H₄=N—OH (I)   A—C(CN)=(B)=N—OH (II)

Y : H, Cl, CH_3, OCH_3

A : Pyrydyl-3 (Π); Thiényl-2 (Th); Phényl (Ph)

B : =C₆H₃(X)= (Cy); =C₄H₂S= (Tl)

La condensation est conduite avec les composés convenables en présence de potasse, selon Davis (3). Dans certains cas, l'emploi de la potasse conduit à une résinification et nous avons tenté d'utiliser la pipéridine. Au cours d'un tel essai (condensation du nitro-2 thiophène et du thiényl-2 acétonitrile) nous avons isolé un produit d'addition du nitro-2 thiophène et de la pipéridine ($C_9H_{14}N_2O_2S$), F 208° et non le composé du type (II).

Le tableau I indique les différents produits de condensation qui ont pu être isolés. Les rendements sont en général très faibles et dépassent rarement 10 % si l'on met en œuvre les dérivés nitrés hétérocycliques.

Si l'on admet la structure (II) les composés portés au tableau I sont respectivement des :

α-cyanoalcoylidène-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 oxime (B, reste cyclohexadiène substitué ou non), ou des

α-cyanoalcoylidène-5 thiolène-3 one-2 oxime (B, reste thiophénique).

Pour tenter d'apporter une preuve chimique de la structure « quinoximique » proposée par Davis, nous avons condensé la benzoquinone oxime et la toluquinone oxime-4 sur le cyanure de benzyle. Les produits ainsi obtenus ont même formule moléculaire que les composés préparés selon Davis mais leurs points de fusion et leurs spectres diffèrent. Le tableau II

TABLEAU I.

Composé (II).				Conditions expérimentales.			Caractéristiques.		
A.	B.	X.	Formules.	Agent de conden-sation.	t (°C).	Temps de réaction (h).	Couleur.	F (°C).	$E_{1/2}$ (V E. C. S) (pH 2).
Th	Cy	H.......	$C_{12}H_8N_2OS$	KOH	50	2	Brun rouge	174	—0,07
Th	Cy	CH_3-2...	$C_{13}H_{10}N_2OS$	KOH	40	4	»	212	—0,03
Th	Cy	Cl-2....	$C_{12}H_7ClN_2OS$	KOH	55	4	Orangé	240	—0,07
Th	Cy	OCH_3-2.	$C_{13}H_{10}N_2O_2S$	KOH	50	4	»	226	—0,05
Ph	Tl	H.......	$C_{12}H_8N_2OS$	CH_3ONa	20	4	Jaune	188	—0,28
H	Cy	H.......	$C_{13}H_9N_3O$	KOH	45	2	Jaune vert	244	0
H	Tl	H.......	$C_{11}H_7N_3OS$	KOH	40	2	Jaune	248	—0,19
Th	Tl	H.......	$C_{10}H_6N_2OS_2$	CH_3ONa	20	24	Brun	162	—0,3
H	Cy	CH_3-2...	$C_{14}H_{11}N_3O$	CH_3ONa	20	1	Jaune	224	0

met en parallèle les caractéristiques des produits isolés selon Davis (M et N) et ceux isolés dans la condensation sur les quinones oximes (M′ et N′).

TABLEAU II.

Composé condensé.	Agent de condensation.	t (°C).	Temps de réaction (h).	Formule.	F (°C).
Nitrobenzène............	KOH	55	4	$C_{14}H_{10}N_2O$ (M)	190 ([a])
Benzoquinone oxime......	CH_3ONa	20	24	$C_{14}H_{10}N_2O$ (M′)	158
o-nitrotoluène............	KOH	55	4	$C_{15}H_{12}N_2O$ (N)	176 ([b])
Toluquinone oxime-4......	CH_3ONa	20	24	$C_{15}H_{12}N_2O$ (N′)	136

([a]) Litt. ([1]), F 161°; ([b]) litt. ([3]), F 161°.

Nous suggérons pour M′ la structure (III) :

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}=N-C_6H_4-OH$$

(III)

mais tous nos essais de synthèse univoque d'une telle structure ont échoué. Par contre le diazométhane réagit sur les isomères M et M′ en conduisant respectivement à deux dérivés O-méthylés M_1 (F 80°) et M'_1 (F 76°) isomères ($C_{15}H_{12}N_2O$).

Signalons enfin que l'action du cyanure de benzyle sur le diacétate de l'*o* et du *m*-nitrobenzaldéhyde ne donne pas les composés du type (I), mais respectivement les *o* et *m*-nitrophényl-2 cyano-1 phényl-1 éthylènes déjà connus ([4]).

Étude polarographique. — Les produits (I) et (II) sont réductibles à l'électrode à gouttes de mercure. Dans tout le domaine des pH étudiés (pH 1 à 14, tampons Britton-Robinson) la hauteur de la vague correspond à une réduction à 4 F. Le tableau I indique, à pH 2, le potentiel de demi-vague de chacun des composés étudiés.

Les dérivés nitrés de départ se réduisent à un potentiel plus négatif que celui du produit de condensation (à pH 2, $E_{1/2}$ nitrobenzène — 0,38 V). Il est donc possible de doser le dérivé nitré en présence des composés (I) et (II) et nous nous proposons d'étudier par polarographie la cinétique de la réaction pour tenter d'en préciser le mécanisme.

Les dérivés (III) sont également électroréductibles et la hauteur de la vague indique que la réduction consomme 2 F.

Ces résultats militent en faveur des structures proposées.

Étude spectroscopique. — Les spectres infrarouges des composés des types (I) et (II) présentent :

— une bande très intense dans la région de 1000 cm^{-1} (qui semble caractéristique d'une structure quinoximique) [5];

— une bande étroite dans la région 2 220-2 200 cm^{-1}, caractéristique de la vibration C≡N;

— une bande large vers 3 250 cm^{-1}, si l'on opère en pastilles KBr, correspondant à ν_{OH} associé.

En solution dans $CHCl_3$, on observe une nouvelle bande à 3 590-3 585 cm^{-1} correspondant à ν_{OH} libre. Cette bande est normalement absente pour les dérivés M_1 et M'_1.

Les spectres des composés M′ et N′ présentent également une bande à 2 220 cm^{-1}, mais elle est peu intense. Dans la région des vibrations OH on note, en pastilles KBr, une seule bande, très intense, à 3 440 cm^{-1} qui se déplace à 3 610 cm^{-1}, lorsqu'on opère en solution dans $CHCl_3$. Cette bande n'existe pas dans le spectre du dérivé méthylé correspondant.

Les spectres ultraviolets des composés (II) montrent une bande dans la région de 2 750 Å et une bande à la limite du visible.

L'influence du pH sur cette dernière a été étudiée pour (I) (Y = H) et pour son isomère (III). Pour (I), on observe un effet bathochrome très marqué (4 100 → 4 350 Å) lorsqu'on passe de pH 1 à 14. Pour (III), la variation du pH fait apparaître des points isobestiques ($\lambda_1 = 2\,450$, $\varepsilon_1 = 3\,000$; $\lambda_2 = 2\,750$, $\varepsilon_2 = 3\,900$; $\lambda_3 = 3\,100$, $\varepsilon_3 = 1800$; $\lambda_4 = 4\,025$, $\varepsilon_4 = 3\,300$; pK 8,50).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. B. Davis, L. C. Pizzini et J. D. Benigni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2913.
(2) R. B. Davis et J. D. Benigni, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1605.
(3) R. B. Davis, L. C. Pizzini et E. J. Bara, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4270.
(4) V. Meyer et Frost, *Ann. Chem.*, 250, 1889, p. 160.
(5) D. Hadzy, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2725.

(Laboratoire de Chimie organique générale, Faculté des Sciences, 2, boul. Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la tautomérie amino ⇌ imino en série hétérocyclique par comparaison de différences de* pKa *des composés isostères : hétérocycles comportant le squelette* $\begin{smallmatrix}-N\\-X\end{smallmatrix}\!\!>\!C-NH.R_1 \rightleftharpoons \begin{smallmatrix}-NH\\-X\end{smallmatrix}\!\!>\!C=N.R_1$.

Note (*) de MM. **Henry Najer**, **Joseph Armand**, **Jacques Menin** et **Nicolas Voronine**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la tautomérie amino ⇌ imino de composés hétérocycliques contenant le squelette

$$\begin{smallmatrix}-N\\-X\end{smallmatrix}\!\!>\!C-NH.R_1 \rightleftharpoons \begin{smallmatrix}-NH\\-X\end{smallmatrix}\!\!>\!C=N.R_1 \qquad (I)$$

Ils remarquent, en mesurant les pKa de composés isostères (X = S ou O), que les Δ pKa = pKa(X = S) — pKa(X = O) des composés (I), dont diverses mesures physiques ont apporté la preuve qu'ils existent sous la forme amino, sont très voisins de ceux des composés de structure modèle amino (II).

Ils appliquent cette constatation à l'étude de la tautomérie de séries (I), dont la forme tautomère prédominante n'a pas pu être établie par d'autres méthodes physiques.

Dans le cadre de l'étude de la tautomérie amino ⇌ imino dans des séries hétérocycliques contenant le squelette (I) nous avons systématiquement mesuré les pKa des composés pouvant exister, théoriquement au moins, sous l'une ou l'autre forme tautomère, et nous les avons comparés à ceux des composés modèles (II) et (III) dont la structure respective amino ou imino est irréfutable.

(I) $X-C(=N)-NH\cdot R_1 \rightleftharpoons X-C(-NH)=N\cdot R_1$; (II) $X-C(=N)-N(R_1)R_2$; (III) $X-C(-N\cdot R_2)=N\cdot R_1$

(I) R_1 = H, CH_3, C_6H_5, etc... ; (II), (III) R_1 = CH_3 ou C_6H_5, R_2 = CH_3.

Dans les tableaux A, B et C figurent les valeurs des pKa de trois groupes, comprenant chacun deux séries isostères, chaque série étant représentée par un composé contenant le squelette (I) et les composés modèles (II) et (III), l'hétéroatome X étant, soit un atome d'oxygène, soit un atome de soufre.

Nous avons précédemment montré [(1), (2)] que dans la série des phényl-5 amino-2 thiadiazoles-1.3.4 et dans la série des phényl-5 amino 2 oxadiazoles-1.3.4 (*voir* tableau A), la comparaison des pKa des composés (I A) à ceux des composés modèles (II A) et (III A) établit la prédominance de la forme amino dans l'équilibre tautomère (I A).

En comparant les valeurs des pKa des tétraméthylène-4.5 amino-2 thiazoles et des tétraméthylène-4.5 amino-2 oxazoles (I B) à ceux de

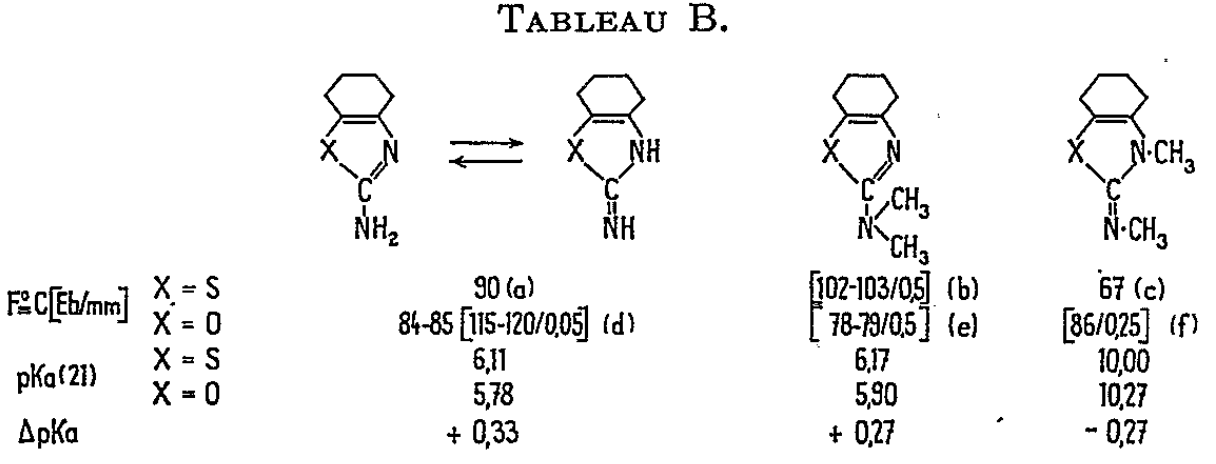
TABLEAU A.

		C_6H_5-C=N, X, N, C-NH-C_6H_5 ⇌ C_6H_5-C=N, X, NH, C=N-C_6H_5	C_6H_5-C=N, X, N, C-N(CH_3)-C_6H_5	C_6H_5-C=N, X, N-CH_3, C=N-C_6H_5
F°C	X = S	193 (a)	78-80 (1)	79-81 (1)
	X = O	215 (b)	60-61 (2)	75-76 (2)
pKa (20)	X = S	1,79	2,10	4,14
	X = O	1,00	1,33	4,08
ΔpKa		+ 0,79	+ 0,77	+ 0,06

(a) F litt. 198° (6). (b) F litt. 216-217° (7).

leurs composés modèles (II B) et (III B), on conclut de même à la prédominance de la forme amino dans l'équilibre (I B) (*voir* tableau B).

TABLEAU B.



		X, N, C-NH_2 ⇌ X, NH, C=NH	X, N, C-N(CH_3)CH_3	X, N-CH_3, C=N-CH_3
F°C [Eb/mm]	X = S	90 (a)	[102-103/0,5] (b)	67 (c)
	X = O	84-85 [115-120/0,05] (d)	[78-79/0,5] (e)	[86/0,25] (f)
pKa (21)	X = S	6,11	6,17	10,00
	X = O	5,78	5,90	10,27
ΔpKa		+ 0,33	+ 0,27	− 0,27

(a) F litt. 90-90°,5 (8). (b) Analyse : $C_9H_{14}N_2S$ (182), calculé %, C 59,34; H 7,69; N 15,38; S 17,58; trouvé %, C 59,34; H 7,81; N 15,10; S 17,47. (c) Analyse : $C_9H_{14}N_2S$ (182), calculé %, C 59,34; H 7,68; N 15,38; S 17,58; trouvé %, C 59,30; H 7,66; N 15,18; S 17,61. (d) Analyse : $C_7H_{10}N_2O$ (138), calculé %, C 60,87; H 7,25; N 20,29; trouvé %, C 60,61; H 7,29; N 19,87. (e) Analyse : $C_9H_{14}N_2O$ (166), calculé %, C 65,06; H 8,43; N 16,87; trouvé %, C 64,73; H 8,50; N 16,21. (f) Analyse : $C_9H_{14}N_2O$ (166), calculé %, C 65,06; H 8,43; N 16,87; trouvé %, C 64,67; H 8,44; N 16,34.

La comparaison des pKa des phényl-5 amino-2 thiazolinones-4 et des phényl-5 amino-2 oxazolinones-4 (*voir* tableau C) confirme que pour les composés (I C) pour lesquels $R_1 = H$ ou CH_3, c'est également la forme

TABLEAU C.

		C_6H_5-CH—C=O, X, N, C-NH_2 ⇌ C_6H_5-CH—C=O, X, NH, C=NH	C_6H_5-CH—C=O, X, N, C-NH-CH_3 ⇌ C_6H_5-CH—C=O, X, NH, C=N-CH_3	C_6H_5-CH—C=O, X, N, C-N(CH_3)CH_3	C_6H_5-CH—C=O, X, N-CH_3, C=N-CH_3
F°C	X = S	256-257 (9)	181-182 (9)	130-131 (9)	93-94 (3)
	X = O	266 (a)	123 (11)	134-135 (12)	86-87 (12)
pKa (20)	X = S	1,55	1,43	1,20	4,07
	X = O	0,90	0,75	0,54	3,80
ΔpKa		+ 0,65	+ 0,68	+ 0,66	+ 0,27

(a) F litt. 256-257° (10).

amino qui prédomine, ce qui avait déjà été précédemment [(3), (4), (5)] démontré par l'étude des spectres d'absorption ultraviolets et infrarouges.

Nous avons fait figurer dans chacun des tableaux précédents la valeur des différences entre les pKa des composés isostères :

$$\Delta\ pKa = pKa\,(X = S) - pKa\,(X = O).$$

On remarque que les Δ pKa des composés contenant le squelette (I) sont très voisins de ceux des composés de structure modèle amino (II). Si l'on admet que dans les composés de structure amino la basicité de l'azote extranucléaire est liée à la densité électronique sur ce dernier atome, il paraît logique que la valeur de cette densité soit perturbée de façon semblable, lorsque, dans ces composés, qui ont le même système de résonance, on remplace l'atome de soufre par un atome d'oxygène. Autrement dit, il est normal que le Δ pKa des composés (I) soit très voisin de ceux des composés (II), puisque, comme nous l'avons dit plus haut, les composés (I) prédominent sous la forme amino qui est précisément celle des composés (II).

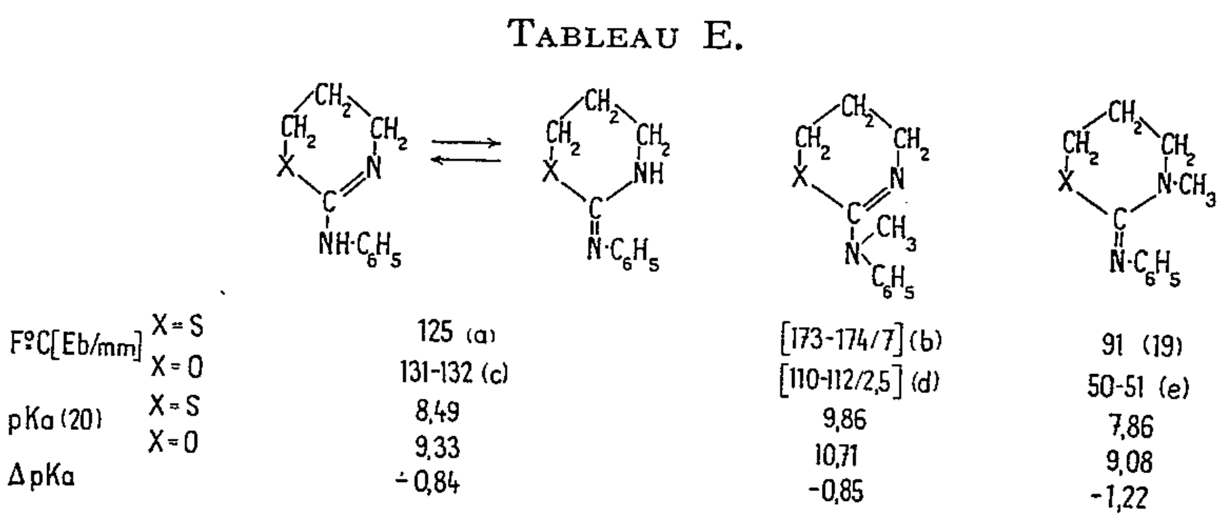
Il était intéressant de savoir dans quelle mesure cette constatation pouvait être utilisée pour établir la forme prédominante amino ou imino dans des séries hétérocycliques contenant le squelette (I), étant admis que dans des séries isostères le composé (I) prédomine sous la même forme, que l'hétéroatome soit un soufre ou un oxygène.

TABLEAU D.

		CH_2—CH_2, X, N, C, $NH·C_6H_5$ ⇌ CH_2—CH_2, X, NH, C, $N·C_6H_5$	CH_2—CH_2, X, N, C, N(CH_3)(C_6H_5)	CH_2—CH_2, X, $N·CH_3$, C, $N·C_6H_5$
F°C [Eb/mm]	X=S	162 (13)	[132/0,3] (a)	93 (b)
	X=O	121 (16)	[99-100/1] (c)	74 (d)
pKa(20)	X=S	7,20	8,18	6,84
	X=O	7,45	8,43	7,22
Δ pKa		- 0,25	- 0,25	- 0,38

(*a*) Décrite ([14]) mais sans indication des constantes physiques; analyse : $C_{10}H_{12}N_2S$ (192), calculé %, C 62,50; H 6,25; N 14,58; trouvé %, C 62,63; H 6,09; N 14,60. (*b*) F litt. 89° ([15]). (*c*) Analyse : $C_{10}H_{12}N_2O$ (176), calculé %, C 68,18; H 6,82; N 15,90; trouvé %, C 67,89; H 6,92; N 15,84. (*d*) F litt. 82° ([17]); analyse : $C_{10}H_{12}N_2O$ (176), calculé %, C 68,18; H 6,82; N 15,90; trouvé %, C 68,26; H 6,97; N 15,83.

TABLEAU E.



		CH_2, CH_2, CH_2, X, N, C, $NH·C_6H_5$ ⇌ CH_2, CH_2, CH_2, X, NH, C, $N·C_6H_5$	CH_2, CH_2, CH_2, X, N, C, N(CH_3)(C_6H_5)	CH_2, CH_2, CH_2, X, $N·CH_3$, C, $N·C_6H_5$
F°C[Eb/mm]	X=S	125 (a)	[173-174/7] (b)	91 (19)
	X=O	131-132 (c)	[110-112/2,5] (d)	50-51 (e)
pKa (20)	X=S	8,49	9,86	7,86
	X=O	9,33	10,71	9,08
Δ pKa		-0,84	-0,85	-1,22

(*a*) F litt. 127° ([18]). (*b*) Ce composé a déjà été décrit par Tišler ([18]). $É_{12}$ 175-180°, qui lui attribue, à tort, une structure phénylimino-2 méthyl-3 tétrahydrothiazine-1.3 ([19]). (*c*) Analyse : $C_{10}H_{12}N_2O$ (176), calculé %, C 68,12; H 6,81; trouvé %, C 67,71; H 6,94. (*d*) Analyse : $C_{11}H_{14}N_2O$ (190), calculé %, C 69,47; H 7,37; N 14,73; trouvé %, C 69,47; H 7,36; N 14,27. (*e*) Analyse : $C_{11}N_{14}N_2O$ (190), calculé %, C 69,47; H 7,37; N 14,73; trouvé %, C 69,48; H 7,52; N 14,36.

Dans les tableaux D et E figurent les valeurs des pKa de deux groupes, chacun comprenant deux séries isostères, chaque série étant représentée

par le composé contenant le squelette (I) et les composés modèles (II) et (III) (X = O ou S). On constate que les Δ pKa pour les composés (I D) et (I E) sont très voisins de ceux respectivement des composés (II D) et (II E).

L'examen des spectres ultraviolets et infrarouges n'ayant pas permis, dans la série des amino-2 thiazolines, des amino-2 oxazolines et des amino-2 dihydro-5.6 4 H-oxazines-1.3, de tirer des conclusions quant à la forme tautomère qui prédomine dans les composés (I), les constatations ci-dessus au sujet des Δ pKa nous paraissent particulièrement intéressantes, puisque, seules, elles permettent dans l'état actuel de nos connaissances de supposer que dans ces trois séries la forme amino prédomine. Dans la série des amino-2 dihydro-5.6 4 H-thiazines-1.3 la comparaison des spectres ultraviolets et infrarouges des composés (I) à ceux des composés (II) et (III) est en faveur de la structure amino [10] et confirme ainsi la conclusion qu'on peut tirer des Δ pKa.

Nous envisageons d'appliquer cette méthode à l'étude de la tautomérie amino ⇌ imino dans d'autres hétérocycles contenant le squelette (I), et, d'une façon plus générale, à des composés hétérocycliques porteurs d'un groupement amino ou imino et dans lesquels les hétéroatomes seraient disposés d'une façon différente dans le cycle.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. Menin, J. F. Giudicelli et H. Najer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3563.
(2) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2868.
(3) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.
(4) H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin et J. Loiseau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.
(5) Ch. Howell, N. Q. Quinones et R. A. Hardy Jr, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 1686.
(6) E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1165.
(7) H. Gehlen et K. Möckel, *Ann.*, 660, 1962, p. 144.
(8) C. D. Hurd et H. L. Wehrmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4007.
(9) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1018.
(10) W. Traub et R. Ascher, *Ber.*, 46, 1913, p. 2081.
(11) H. Najer et R. Giudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1231.
(12) H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin et J. Loiseau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1186.
(13) H. Najer et R. Giudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 960.
(14) E. Menne, *Ber.*, 33, 1900, p. 659.
(15) F. B. Dains, R. Q. Brewster, I. L. Malm, A. W. Miller, R. V. Maneval et J. A. Sultzaberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1981.
(16) H. Najer, P. Chabrier et R. Giudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 352.
(17) B. Adcock, A. Lawson et D. H. Miles, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 5120.
(18) M. Tišler, *Arch. Pharm.*, 293/65, 1960, p. 621.
(19) H. Najer, R. Giudicelli et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (à paraître).

(20) Par spectrophotométrie ultraviolette (UNICAM SP 800), $t = 21°C$, $\mu \sim 0{,}11$ pour les composés des tableaux A, D, E, et $\mu \sim 0{,}25$ pour ceux du tableau C.

(21) Par potentiomètrie, $t = 21°C$ — $\mu \sim 0{,}11$.

(*Service de Recherches des Laboratoires Dausse, 58, rue de la Glacière, Paris, 13e et Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Observations sur la composition et la genèse des dépôts morainiques des Sör Rondane occidentales (Antarctique).* Note (*) de M. **Roland Souchez**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Grâce à la campagne d'été de l'expédition antarctique belgo-néerlandaise 1964-1965, nous avons pu visiter la partie occidentale de la chaîne montagneuse des Sör Rondane située à environ 180 km de la base Roi Baudouin dans les Terres de la Reine Maud. Cette chaîne est limitée au Sud par la calotte polaire qui envoie au travers d'elle des glaciers de transit devenant coalescents au sortir de la montagne et formant un vaste piémont englacé dont la partie septentrionale devient flottante.

La partie occidentale des Sör Rondane, si l'on exclut les nunataks du Nord, se subdivise nettement en deux ensembles : une région Sud, massive, composée de gneiss gabbroïques avec des bancs d'amphibolite et de granite gneissique de couleur gris vert et une région Nord formée d'une série d'arêtes méridiennes de gneiss lités suivant une direction Ouest-Est (*fig.*). Entre ces deux éléments fondamentaux s'interposent localement des massifs complexes granitiques ou syénitiques. Ainsi sur la rive gauche du Gunnestadbreen et dans la région de Vikinghögda s'observent successivement des mylonites et des granites gris et roses entre les gneiss lités du Nord et les gneiss gabbroïques homogènes du Sud. De même on remarque une interposition de syénite et de granite sur la rive droite du Jenningsbreen.

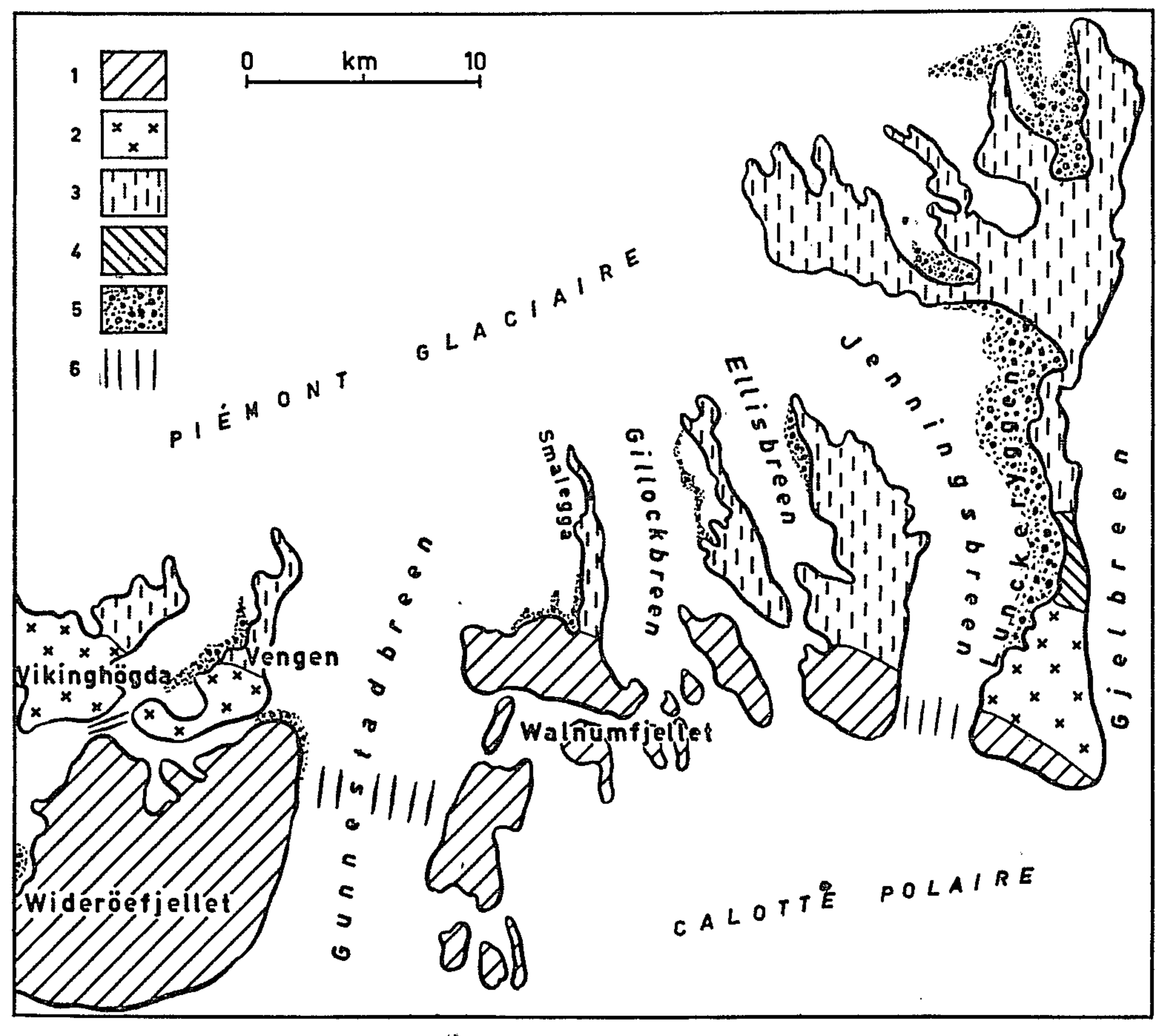
Les vallées de drainage présentent deux intéressantes particularités : un élargissement marqué au niveau des gneiss lités et un secteur en forte pente, sorte de verrou-gradin, là où les glaciers de transit s'échappent de la calotte polaire.

La disposition de la lithologie en zones perpendiculaires à la direction de progression des glaciers de drainage inlandsisien, la présence d'un grand nombre de cordons morainiques à unité pétrographique — c'est-à-dire composés de débris appartenant à un ensemble bien défini — rendent particulièrement aisé l'examen des conditions d'érosion à la limite de l'inlandsis.

Prenons par exemple le cas du champ morainique de Lunckeryggen en bordure du Jenningsbreen. En regroupant nos diverses observations, il est possible de définir les zones suivantes en se dirigeant des affleurements rocheux vers le glacier :

a. une zone de dépressions et de crêtes morainiques longitudinales d'une quinzaine de mètres d'altitude relative. Ces moraines sont constituées d'amas de graviers, de galets et de blocs ne dépassant guère une quarantaine de centimètres de longueur et formant une simple pellicule recouvrant des noyaux de glace. Les gneiss du Sud forment l'essentiel du matériel

lithologique. L'observation est particulièrement nette au niveau du massif de syénite le plus septentrional où la couleur mauve des parois taillées dans cette roche contraste violemment avec celle, verdâtre, de ces cordons morainiques. Ceci prouve également l'immunité des versants sous le climat actuel, ce que vient confirmer la très grande rareté des talus d'éboulis;



1, gneiss gabbroïque; 2, granite; 3, gneiss lité; 4, syénite; 5, dépôt morainique; 6, verrou-gradin.
N. B. : Les limites lithologiques sont approximatives localement.

b. une zone formée de rides morainiques continues à très gros blocs (plus de 1 m) dépourvues de noyaux de glace proches de la surface. Ces rides viennent se souder à l'amont aux parois. On rencontre ainsi successivement, se relayant vers le Sud, une ride à gros blocs de syénite, une autre de granite et une troisième composée de gneiss du Sud. Ces moraines ont manifestement été nourries par l'évolution des versants auxquels elles se raccordent puisqu'elles disparaissent vers l'aval et sont relayées par une autre de composition lithologique différente. Elles datent d'un climat plus doux où la gélivation des parois était plus efficace; elles sont d'ailleurs séparées du glacier actuel par la zone suivante, exception faite de la partie amont;

c. une zone de monticules à noyaux de glace couverts de gneiss du Sud surtout bien développée dans la partie centrale du champ morainique.

Des analyses granulométriques complètent ces observations : les moraines à noyaux de glace contiennent, dans la gamme des produits passant au tamis de 12 mm, au moins 17 % de particules de taille inférieure à 250 μ (en poids) et 7 % de taille inférieure à 100 μ alors que la moraine continue à gros blocs de gneiss du Sud n'en possède respectivement que 5 et 2 %.

L'ensemble de ces observations nous permet d'opposer des moraines latérales supraglaciaires dont le matériel provient de l'évolution des versants (zone *b*) aux moraines latérales de cisaillement liées aux surfaces de Rankine de l'état compressif et formées de débris provenant du lit glaciaire (zones *a* et *c*). La naissance de ce dernier type de moraine peut être analysée actuellement à la périphérie du Jenningsbreen. Les débris amenés à proximité de la surface du glacier le long des surfaces de cisaillement engendrent une fusion de la glace immédiatement adjacente. La présence d'eau sous la glace autour des fragments rocheux a pu même être observée à la fin des journées ensoleillées d'été alors que la température de l'air était de — 20°C. Ce phénomène est dû à l'importante absorption de l'énergie incidente par la roche qui réémet dans l'infrarouge, c'est-à-dire dans des longueurs d'onde pour lesquelles il y a opacité de la glace. Le regel induit une gélivation efficace : en une soirée nous avons observé la fragmentation de deux blocs. Ainsi s'explique que les mêmes gneiss du Sud puissent alimenter en gros blocs une moraine supraglaciaire pratiquement immunisée vis-à-vis de la gélivation alors que seuls des graviers, des galets ou de petits blocs constituent les moraines de cisaillement. Lorsque les débris deviennent suffisamment nombreux, leur faible conductibilité thermique par rapport à celle de la glace bleue dense joue le rôle essentiel. La protection exercée vis-à-vis de l'ablation rend compte de la naissance des monticules à noyaux de glace.

Une succession quasi identique peut être notée au Sud-Ouest de Vengen (*fig.*). Cependant grâce à l'imbrication de moraines frontales de glaciers locaux dans le champ morainique latéral du glacier de transit, nous avons pu établir l'absence de synchronisme entre crue des glaciers locaux et crue des glaciers de drainage inlandsisien. Nous comptons développer ce point dans un article plus détaillé.

Aux environs de Vengen comme au Jenningsbreen les moraines de cisaillement dont les débris proviennent du lit glaciaire sont essentiellement composées de gneiss du Sud. Deux faits peuvent rendre compte de cette situation. La pente des glaciers est plus forte au passage des verrous-gradins taillés dans cette roche et, surtout, ces gradins peuvent apparaître partiellement à l'air libre — c'est le cas actuellement — ou être recouverts d'une pellicule de glace et ainsi être soumis à une gélivation active. Lors d'une légère crue ultérieure, les débris sont incorporés dans le glacier jusqu'à ce qu'ils constituent des moraines de cisaillement. Nous

comprenons dès lors que le Gunnestadbreen, glacier de drainage plus important où le gradin a toujours été recouvert d'une épaisseur de glace non négligeable, ne présente pratiquement pas de moraine latérale de cisaillement.

Dans un climat rude, comme celui des Sör Rondane, l'érosion sous-glaciaire nécessite des conditions particulières pour être active. De même les versants sont pratiquement immunisés et il a fallu un climat plus doux pour que des éboulis nourrissent les moraines supraglaciaires décrites ci-avant.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(*Service de Géomorphologie de l'Université libre de Bruxelles,*
87, *avenue A. Buyl, Bruxelles* 5.)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Sur la structure des massifs granitiques du Nord-Ouest du Pays de Léon (Finistère).* Note (*) de M. **Louis Chauris**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. *Cadre géologique général.* — Le trait structural majeur de l'extrémité nord-ouest du Pays de Léon paraît être l'existence d'une *zone de dislocation* orientée Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est entre Porspoder et Plouguerneau. Cette zone met en contact l'anticlinal granito-gneissique migmatitique de Plouguerneau au Nord, avec le synclinal de micaschistes et de diorites quartziques de l'Aber-Wrac'h au Sud ([1]).

Cette zone écrasée de Porspoder affecte les parties septentrionales du granite porphyroïde à biotite de l'Aber-Ildut et des granites à deux micas de Ploudalmézeau et de Kernilis : ces trois granites offrent une bordure septentrionale rectiligne et laminée et se renflent vers le Sud en lobes non écrasés.

Le *granite de l'Aber-Ildut* est caché à l'Ouest sous l'Atlantique; à l'Est, il est limité successivement par les formations cristallophylliennes du synclinal de l'Aber-Wrac'h, de l'anticlinal de Tréglonou et du synclinal de Coat-Méal : dans ces deux dernières zones, les pendages des formations cristallophylliennes sont dirigés vers le granite; au Sud, il est en contact avec le granite de Saint-Renan dont la mise en place, en position anticlinale, est environ de 50 millions d'années antérieure ([2]).

Le *granite de Ploudalmézeau* recoupe le granite de l'Aber-Ildut; le filon granitique peu incliné de Brélès en représente vraisemblablement une apophyse dans le granite de l'Aber-Ildut. Le petit massif de granite de Kerhallan forme une sorte de carapace parallèle à la surface topographique, au-dessus du granite de l'Aber-Ildut auquel il passe peut-être vers le bas.

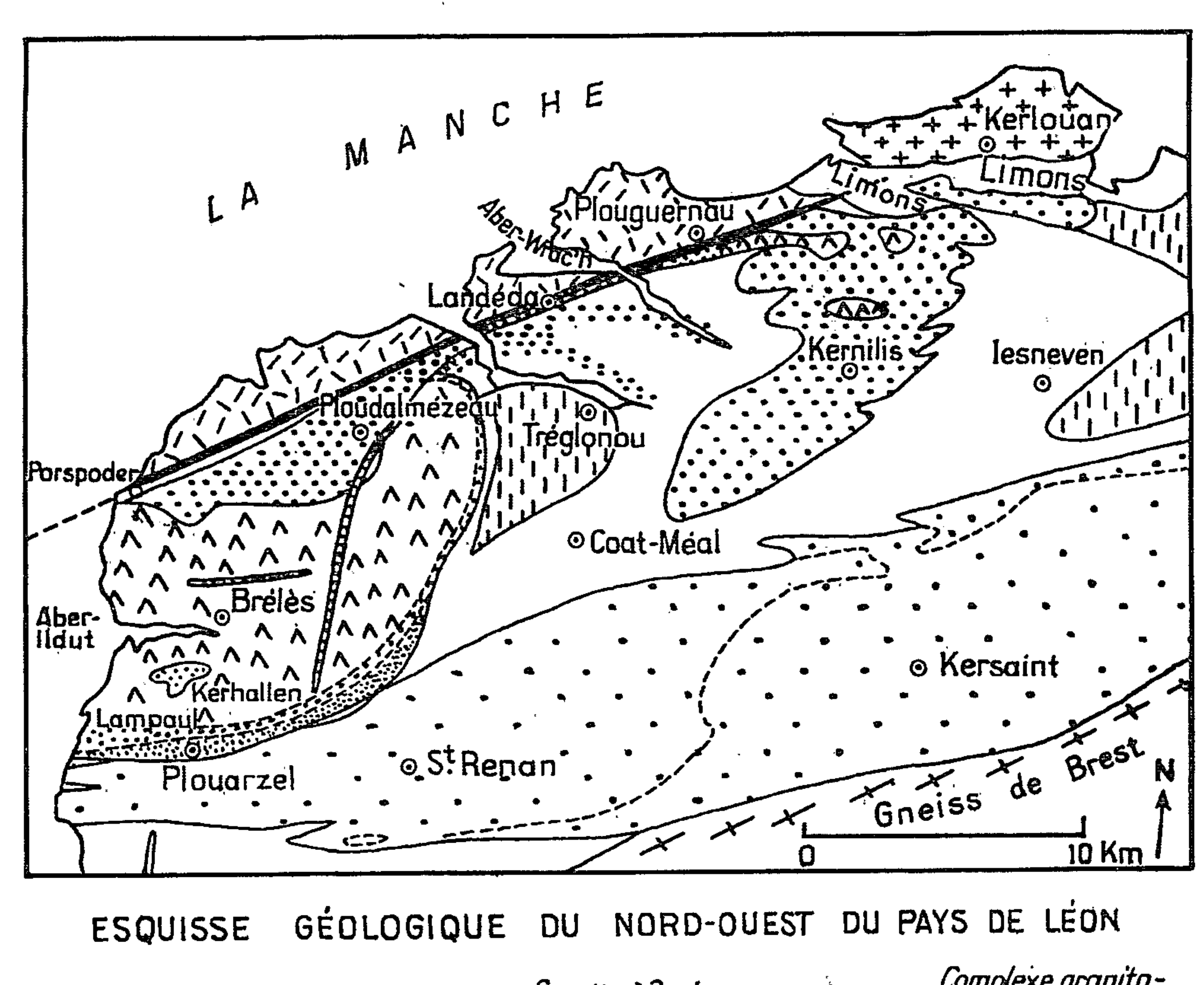
Plus à l'Est, le massif de Ploudalmézeau se poursuit jusqu'à Plouguerneau, par l'étroite lame de Landéda qui coïncide avec la zone écrasée. Ensuite, il s'épanouit de nouveau pour former le *granite de Kernilis.* Un granite porphyroïde, identique à celui de l'Aber-Ildut, apparaît dans les zones déprimées du massif de Kernilis. A la bordure occidentale du massif de Kernilis, les pendages des formations cristallophylliennes sont inclinés vers le granite : cette disposition est symétrique, par rapport au dôme de Tréglonou, de celle observée sur le bord est du massif de l'Aber-Ildut. A sa bordure orientale, le granite de Kernilis affleure sur les hauteurs tandis que les formations cristallophylliennes apparaissent dans le fond des vallées (*fig.*).

2. *Le massif de l'Aber-Ildut.* — Le granite de l'Aber-Ildut est formé par de l'orthose porphyroïde rose ([3]), de l'andésine, du quartz, de la biotite et un peu de sphène; la muscovite est absente.

La bordure nord du massif est affectée par la dislocation de Porspoder. Cependant, la présence d'un faciès de bordure à grain plus fin, reconnais-

sable localement malgré l'écrasement, prouve que la limite actuelle du massif est antérieure à la mylonitisation.

Dans ce secteur, une *foliation* secondaire, due à la cataclase, et orientée Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est, se superpose à la foliation primaire, orientée Est-Ouest et inclinée à 75° vers le Nord. Plus au Sud, l'écrasement disparaît et le granite n'offre plus qu'une légère foliation primaire peu



ESQUISSE GÉOLOGIQUE DU NORD-OUEST DU PAYS DE LÉON

Zone écrasée
Passage progressif entre deux formations
Microgranite
Granite à tourmaline (bordure sud du granite de l'Aber-Ildut)
Granite à 2 micas (Ploudalmézeau, Kernilis)
Granite de l'Aber-Ildut
Granite de St Renan-Kersaint
Granite de Kerlouan
Complexe granito-gneissique de Plouguerneau
Diorite quartzique de l'Aber-Wrac'h
Gneiss de Lesneven
Gneiss de Tréglonou

inclinée, marquée par l'alignement des feldspaths, des biotites et des enclaves; cette foliation elle-même s'estompe encore plus au Sud.

Dans sa partie septentrionale, le granite porphyroïde présente un caractère hétérogène dû à l'abondance de septa énallogènes associés à des lentilles feldspathiques. Ici, les *enclaves* montrent une certaine continuité; plus au Sud, elles n'offrent plus entre elles aucune relation géométrique; cependant, elles sont disposées plus ou moins parallèlement à la foliation du granite.

Les *modifications de bordure* sont faibles et réduites à quelques dizaines de mètres au Nord et à l'Est du massif; mais sur sa bordure méridionale, le granite montre, sur plus de 1 km de largeur, d'importantes variations de composition et de structure : granite grossier calco-alcalin à deux micas de Lampaul; puis granite alcalin à grain fin de Plouarzel, à muscovite, tourmaline, mispickel et parfois miaroles à apatite; dans ce dernier faciès, le feldspath potassique est parfois englobé par l'albite. La transition entre ces faciès est progressive; cependant, près de Lampaul, le granite porphyroïde se présente en enclaves dans le granite grossier, alors que quelques dizaines de mètres plus au Nord, le passage est insensible entre ces deux granites.

Les *analyses chimiques* soulignent le caractère basique du granite porphyroïde rose de l'Aber-Ildut, plus proche d'une grano-diorite que d'un granite (SiO_2 varie entre 58 et 64 %; CaO entre 5 et 8 %). Elles précisent les variations progressives de composition à la bordure méridionale du massif : entre le granite porphyroïde et le granite fin à tourmaline, les teneurs en magnésium, calcium et fer diminuent respectivement de 30, 15 et 6 fois, tandis qu'augmente la teneur en silice; la teneur en sodium augmente uniquement dans le granite fin.

Le caractère basique (grano-dioritique) de la masse principale du granite de l'Aber-Ildut s'expliquerait peut-être par le fait que sa partie septentrionale coïncide avec le prolongement présumé, en direction, des diorites quartziques du synclinal de l'Aber-Wrac'h. Le développement de la granitisation aurait entraîné une concentration progressive des éléments volatils à l'extrémité méridionale de l'avancée granitique, pour constituer le granite à tourmaline, au contact du granite de Saint-Renan déjà induré.

3. *Conclusion*. — *Sur la carte*, les différents faciès du massif de l'Aber-Ildut apparaissent disposés en une *série de croissants* convexes vers le Sud. Les granites plus tardifs de Ploudalmézeau et de Kernilis présentent la même disposition.

Cette allure en croissants trahit une *dissymétrie* qui incite à penser que le processus de granitisation a débuté à partir de la zone de dislocation de Porspoder et s'est peu à peu étendu vers le Sud; à Landéda, la granitisation est limitée à la zone écrasée.

Cette dissymétrie suggère que les trois massifs granitiques de l'Aber-Ildut, de Ploudalmézeau et de Kernilis ne constitueraient pas de vrais batholites, mais des *loupes* enracinées uniquement sur leur bord septentrional.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) L. Chauris, *Le granite de l'Aber-Ildut (Finistère)* (*Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, sous presse).

(2) S. Deutsch et L. Chauris, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 615.

(3) P. Bordet et L. Chauris, *Triclinisme lié à une zone d'écrasement dans les feldspaths potassiques du granite de l'Aber-Ildut (Finistère)* (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris, 21, rue d'Assas, 6e.*)

TECTONIQUE. — *Les rapports entre le Subbétique et le Prébétique dans la partie centrale de la province de Jaen (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **Alain Foucault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le front des terrains subbétiques vient d'être reconnu de Pozo-Alcón au Guadalquivir. Dans ces régions, deux unités tectoniques sont discernables. D'autre part, un important décrochement affecte terrains charriés et autochtone. L'ordre des mouvements tectoniques est le suivant : mise en place de la nappe, plissement de l'autochtone, enfin, décrochement.

Les zones externes des Cordillères bétiques sont classiquement divisées en deux parties : 1° au Nord, une région autochtone ou sub autochtone (Prébétique), qui peut être considérée comme la couverture secondaire et tertiaire de la Meseta ibérique; 2° au Sud, des terrains charriés (Subbétique) ayant perdu toute relation avec leur substratum primitif et qui sont venus, du Sud vers le Nord, surmonter mécaniquement la zone prébétique, entraînant dans leur avancée des lambeaux dont les faciès sont intermédiaires entre ceux de ces deux grands ensembles (unités intermédiaires).

Le front des charriages subbétiques avait été reconnu, en Andalousie orientale, par P. Fallot ([1]) entre la région de Pinoso, au Nord-Est de Murcie et la Sierra Sagra. Des travaux récents ont permis de préciser et de compléter son analyse dans la région de Calasparra ([2]), entre Nerpio et la Sagra ([3]) et, vers le Sud-Ouest, jusqu'à la Sierra de Duda ([4]). En Andalousie centrale, ce même front vient d'être repéré de Cabra à Jodar ([5]). Entre cette dernière région et la Sierra de Duda, le front subbétique restait inconnu. Je puis, aujourd'hui, préciser son tracé au voisinage du Rio Guadiana Menor, au Nord-Ouest de Pozo-Alcón.

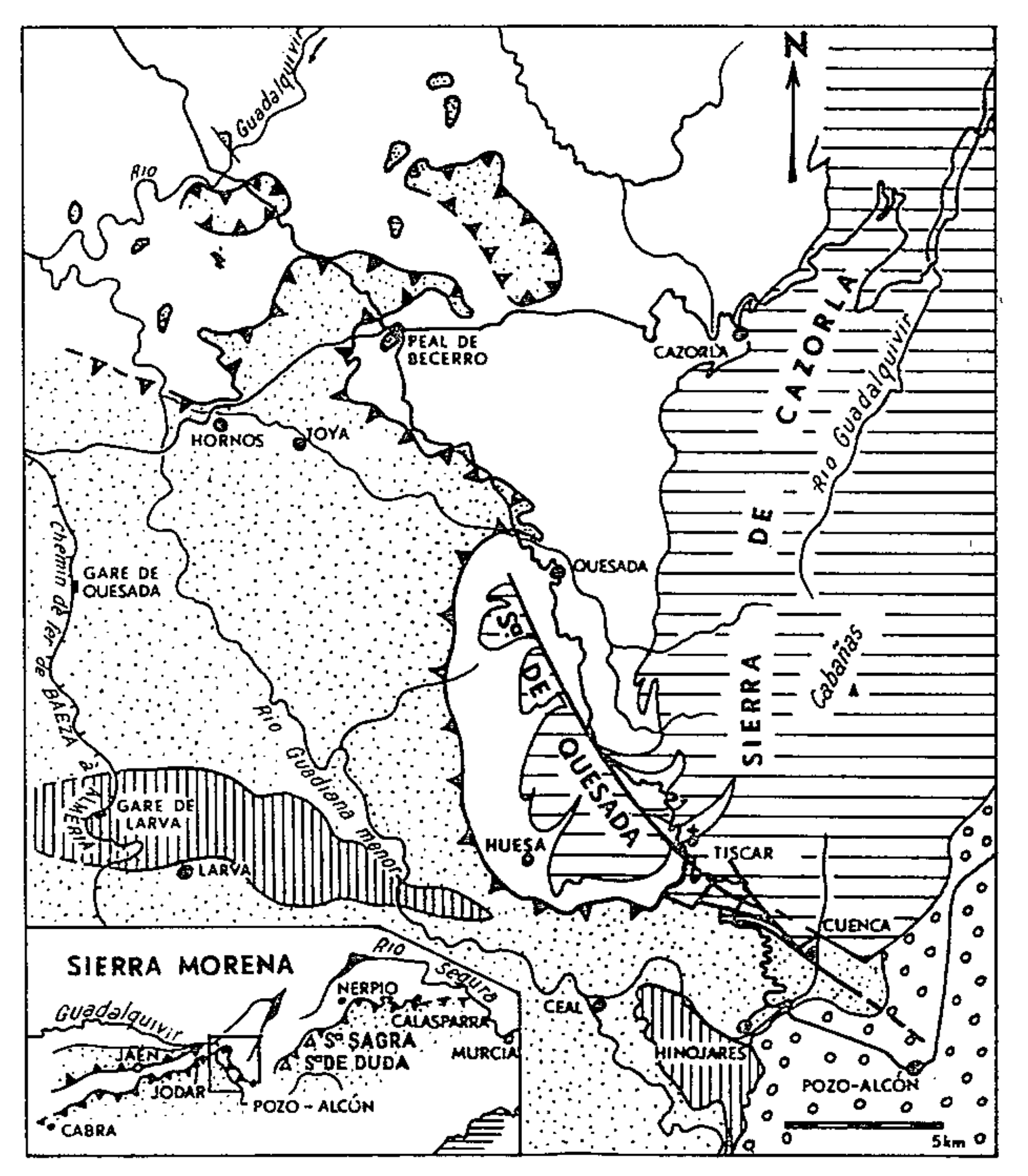
Il faut noter que, dans l'état de nos connaissances, le terme de « front du Subbétique » risque de prêter à confusion, car on ignore s'il s'agit d'un contact anormal se poursuivant d'une manière continue ou du relais de plusieurs accidents du même style. Ce problème conditionne la notion même de Subbétique et il est possible que l'avenir oblige à la revoir.

Les terrains charriés. — Entre Tiscar et Hornos, le contact entre terrains charriés et terrains autochtones (en l'occurrence le Miocène marneux de la dépression de Peal de Becerro), toujours voisin de l'horizontale, est jalonné d'une manière presque continue par des marnes gypsifères triasiques, parfois accompagnées de dolomies, plus rarement d'ophites. Dans ces régions, j'ai observé la superposition de deux unités tectoniques :

1° La plus élevée affleure très largement. Elle est constituée essentiellement, indépendamment de sa sole de Keuper, par des termes marneux relativement récents. Parmi ceux-ci, j'ai pu reconnaître le Cénomano-Turonien, le Sénonien et l'Éocène inférieur (marnes et calcaires marneux

à Rosalines, puis à *Globorotalia*), l'Éocène moyen et supérieur (marnes à bancs gréseux où abondent par place Nummulites, Orthophragmines et Alvéolines), l'Oligocène et le Miocène (marnes et marno-calcaires). Le Jurassique y est encore inconnu au Nord-Est du Guadiana Menor.

2° L'unité inférieure affleure en fenêtre (Rambla de la Olivilla, à 8 km au Nord-Est de Huesa, etc.), ou en lambeaux traînés au front de l'unité précédente (Barranco del Pedernal, à 3 km à l'Ouest de Quesada, etc.).



Esquisse tectonique de la région du bas Guadiana Menor.
Trait fort barbelé : contact chevauchant;
Trait fort simple : décrochement ou faille.

Autochtone. — Barré horizontal : Mésozoïque de la Sierra de Cazorla (calcaires, dolomies, marno-calcaires); en blanc : Miocène marneux du Guadalquivir; barré vertical : Miocène post-orogénique discordant; ronds : Quaternaire ancien de Pozo-Alcón;

Terrains charriés. — En pointillé : Marnes parfois sableuses, marnes à gypse.

En carton. — Position de la région étudiée (le Subbétique est indiqué en pointillé, avec ses contacts chevauchants).

Elle montre une série allant de façon continue du Jurassique à l'Éocène et qui n'est pas sans évoquer l'unité du rio Guardal que j'ai définie à 35 km à l'Est de là ([6]).

La tectonique interne des terrains charriés est encore mal débrouillée. Il s'agit de systèmes de plis d'orientation variable. Il est à noter que les masses de Trias gypsifère charrié, peu importantes au front du chevauchement (Peal de Becerro), s'épaississent considérablement vers le Sud et constituent, entre Larva et Hinojares, l'essentiel des affleurements.

L'accident de Tiscar. — Au Sud-Est de Tiscar, le contact entre Prébétique et Subbétique se fait brusquement selon une surface verticale fort bien visible dans la topographie : les Sierras de Cazorla dominent alors, par une falaise parfois imposante à regard sud-ouest, la dépression de Hinojares. Cet accident se poursuit vers le Nord-Ouest et longe, au Nord-Est, la Sierra de Quesada, donnant lieu à un autre abrupt regardant vers le Nord-Est la dépression marneuse miocène de Quesada.

P. Fallot [(7), (8)] qui avait observé ce dernier contact, a pensé qu'avec le bord occidental de la Sierra de Cazorla, il dessinait un *rentrant* à concavité tournée vers le Nord, indiquant ainsi un recouvrement non négligeable des marnes miocènes par le Jurassique et le Crétacé néritiques de la Sierra de Cazorla. Cette interprétation l'obligeait à admettre un rabotage basal très accentué de la Sierra de Quesada. Il semble encore admettre cette hypothèse avec des hésitations dans son ouvrage de 1945 (1). Cet accident est en réalité, subvertical et son tracé presque rectiligne. Il correspond selon toute apparence à un *décrochement* ayant déplacé la Sierra de Quesada de 7 à 8 km vers le Nord-Ouest par rapport à la Sierra de Cazorla. En effet :

1° Au voisinage de cet accident, les couches marquent une brusque inflexion, vers le Nord-Ouest pour le côté Sierra de Cazorla, vers le Sud-Est pour le côté Sierra de Quesada. Ce rebroussement se constate jusqu'à plusieurs centaines de mètres du contact, donnant ainsi une idée de l'importance du phénomène (il est encore visible à l'échelle de la figure ci-jointe)

2° Dans la Sierra de Cazorla, j'ai pu mettre en évidence des zones de faciès orientées Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest. Or, des faciès qui n'existent, dans cette montagne, qu'à l'Est d'une ligne Tiscar-sources du Guadalquivir (calcarénites du Malm-Valanginien inférieur) se retrouvent, dans la Sierra de Quesada, à 3 km au sud de la ville de ce nom et plus au Sud-Est. Tout se passe comme si les zones de faciès étaient décalées, de part et d'autre de l'accident, de quelque 8 km.

Age des mouvements. — Les plissements de la Sierra de Cazorla et la mise en place du Subbétique sont postérieurs au dépôt de la série marneuse de la dépression de Peal de Becerro qui est affectée par les premiers et recouverte pour partie par le second. Ces marnes sont d'âge miocène, car elles comportent déjà des Orbulines [déterminations récentes de E. Perconig; *voir* aussi Colom (9)].

Le décrochement de Tiscar est postérieur à la fois aux plissements prébétiques qu'il tranche d'une manière évidente et aux charriages subbétiques qui, au Sud-Ouest de Tiscar, sont également affectés. Le fait que ce décrochement ne semble pas se prolonger au Nord-Ouest de Queseda peut s'expliquer par un amortissement rapide dans les termes marneux disharmoniques.

Un autre élément de datation est constitué par la présence de niveaux marins (marnes le plus souvent sableuses, grès) formant un bassin assez étendu entre Larva et Huesa et se retrouvant entre Hinojares et le

Guadiana Menor. Ces dépôts sont discordants sur le Subbétique, quoique légèrement affectés par des plis plus récents. Ils sont d'âge miocène supérieur (déterminations J. Magne). On les retrouve à 30 km au Nord de Larva. Le sommet de la Loma de Ubeda en montre une série continue, descendant peut-être jusqu'au Burdigalien. Ces données laissent supposer la permanence d'un bras de mer miocène au sein duquel l'arrivée des masses charriées n'a pas interrompu la sédimentation.

Les âges relatifs des mouvements du Prébétique et du Subbétique sont, dans ces régions, difficiles à préciser : globalement, les terrains charriés participent au plongement périclinal général vers le Sud-Ouest de la Sierra de Quesada; leur mise en place serait donc antérieure au bombement de celle-ci. Mais ils ne paraissent pas impliqués dans les plis de détail du Prébétique, ce qui pourrait indiquer, soit que ces derniers sont plus anciens, soit que, plus récents, ils se soient amortis au sein de l'épaisse couverture marneuse que constitue à cet endroit le Miocène.

Plus à l'Ouest, les relations sont claires : les massifs prébétiques de Jodar, Bedmar, Jimena, etc. en disposition anticlinale, perçant la couverture de terrains charriés, leur plissement est postérieur à la mise en place de ces derniers. La découverte de marnes à Cérithes, à niveaux ligniteux, d'âge au moins miocène supérieur (d'après E. Perconig), impliquées dans des écailles du Prébétique, vient étayer cette interprétation (route forestière de Mogon, environ à 16 km au Nord-Nord-Est de Cazorla, 150 m à l'Est du Cortijo del Robledo).

Enfin, les conglomérats et croûtes du Quaternaire de Pozo-Alcón reposent en discordance sur toutes les structures, y compris le décrochement de Tiscar. Cependant, l'existence d'un rejeu récent de ce dernier est probable car, dans son prolongement, les dépôts de Pozo-Alcón présentent un net gradin difficile à expliquer autrement.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) P. Fallot, *Estudios geológicos en la zone subbética entre Alicante y el Rio Guadiana Menor* (*Cons. sup. Invest. cient.*, Madrid, 1945).

(2) J. Paquet, *Bull. Soc. géol. France*, (7), 3, 1961, p. 74.

(3) R. Busnardo, M. Durand Delga et P. Fallot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2320.

(4) E. Foucault, *Livre Mém. P. Fallot* (*Bull. Soc. géol. Fr.*, Mém. hors série, 1, 1960-1962, p. 175).

(5) R. Busnardo, *Ibid.*, p. 189.

(6) A. Foucault, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 6, 1962, p. 446-452.

(7) P. Fallot, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 89.

(8) P. Fallot, *Bol. real. Soc. esp. Hist. nat.*, 28, 1928, p. 273-288 et 321-345.

(9) G. Colom, *Bol. real. Soc. esp. Hist. nat.*, 41, 1943, p. 409, *pl.* 27.

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

TECTONIQUE. — *Structure du massif du Mont-Perdu; ses relations avec la nappe de recouvrement de Gavarnie (Pyrénées).* Note (*) de M. **Pierre Souquet**, transmise par M. Marcel Casteras.

Il est établi, depuis les travaux de Bresson (1), que le Primaire de la nappe de recouvrement de Gavarnie repose sur une étroite lame de calcaires crétacés qui forment la couverture stratigraphique normale du socle métamorphique autochtone affleurant dans les vallées d'Héas et de Gavarnie. On sait aussi, depuis les recherches de P. Misch (2) et de L. Mengaud (3), qu'en avant du front de cette nappe les terrains crétacés et nummulitiques du massif du Mont-Perdu dessinent une série d'écailles et de plis couchés qui se déversent en cascade vers le Sud. Je me propose de préciser ici les relations entre les deux unités tectoniques ainsi reconnues.

Rappel historique. — Dès 1903 Bresson avait noté que le contact entre le Paléozoïque charrié et le Crétacé du massif du Mont-Perdu correspondait à une surface de glissement. Par la suite, P. Misch a cependant considéré que le Crétacé autochtone et celui du Mont-Perdu appartenaient à une seule série, reposant normalement sur le socle, dans laquelle le Primaire charrié se serait enfoncé en coin, en glissant le long d'une surface de stratification. Les coupes de L. Mengaud révèlent un dispositif comparable, avec un Crétacé qui se libère de la masse paléozoïque chevauchante, pour s'ouvrir en synclinal et dessiner, avec le Nummulitique, les multiples replis du massif du Mont-Perdu. Pour H. Wensink (4), au contraire, l'ensemble du Crétacé correspondrait à la couverture du Paléozoïque charrié. Ce dernier, décollé de son substratum originel constitué par le socle métamorphique, aurait glissé par gravité vers le Sud, en pinçant un lambeau de sa couverture le long de la surface de glissement. Des observations stratigraphiques et tectoniques nouvelles m'amènent à une interprétation différente.

Données stratigraphiques. — J'ai récemment montré (5) que la lame crétacée pincée sous le chevauchement porte dans ses relations avec son substratum les signes des transgressions cénomaniennes et santoniennes reconnues sur tout le versant sud-pyrénéen (6). R. Mirouse (7) a, en outre, établi que cette lame est cisaillée avec son substratum en éléments chevauchants en direction du Nord, dans une disposition manifestement incompatible avec un mouvement de glissement au Sud. Loin de constituer une écaille, cette lame crétacée, pincée sous le chevauchement, forme donc, comme on l'admettait à la suite des observations de Bresson, le revêtement stratigraphique normal du socle autochtone.

Par contre, des remarques d'ordre structural (8) m'ont conduit à considérer la série crétacée et nummulitique du Mont-Perdu comme

la carapace de la nappe de recouvrement de Gavarnie, carapace décollée et charriée vers le Sud. La preuve peut en être fournie aujourd'hui grâce à l'identification, dans le Pic Rouge de Pailla, à la base de la série du Mont-Perdu, de niveaux cénomaniens à *Præalveolina cretacea* Reich. et *P. brevis* Reich. ([9]), analogues à ceux qu'on connaît sur le socle autochtone et sur toute la bordure de la Zone axiale.

Il importe donc de distinguer le revêtement du socle autochtone, pincé le long du chevauchement, de la couverture de la nappe de recouvrement de Gavarnie, décollée et glissée vers le Sud suivant des modalités qui restent à préciser.

Tectonique du massif du Mont-Perdu. — Dans la région de Bielsa la zone axiale pyrénéenne s'enfonce sous sa couverture crétacée et nummulitique régulièrement inclinée au Sud. Mais, peu à l'Ouest de cette localité, la carapace crétacée est chevauchée par le Primaire de la nappe de Gavarnie dont le front vient, au Plan de Lary, au contact des calcaires crétacés du Pic Blanc, avec lesquels débute la série du Mont-Perdu. J'ai pu constater que ces calcaires, très replissés, mais dans l'ensemble à fort pendage au Sud, chevauchent le Crétacé autochtone, tout comme le Primaire sur lequel ils reposent. Plus à l'Ouest, le Crétacé du Mont-Perdu se montre au contraire effondré par rapport au socle métamorphique et à son revêtement. Les calcaires du Pic Blanc se prolongent, en effet, dans cette direction en une assise continue, inclinée de 60° au Sud, qui s'appuie encore sur le Primaire charrié dans les hauteurs du Pic Rouge de Pailla, mais qui vient aussi, au-dessous et suivant la même surface de contact, sur le Crétacé autochtone subhorizontal, affleurant dans les entailles du cirque d'Estaubé à l'Est et de la vallée du Gave de Pau à l'Ouest. Sur le versant oriental de cette dernière on voit les assises crétacées autochtones buter contre les calcaires sénoniens qui descendent du Pic Rouge de Pailla et se reploient, à leur hauteur, en une tête plongeante que suivent, au Sud, les multiples replis visibles dans les grès maestrichtiens des parois du Marboré.

L'accident ainsi reconnu se poursuit, à l'Ouest du Gave de Pau, au sein de la couverture elle-même, où il évolue en une large surface de décollement suivant laquelle tout le massif du Mont-Perdu se superpose à une série crétacée et nummulitique autochtone qui s'observe dans le fond de la vallée du rio Ara. C'est ainsi que les calcaires et les grès sénoniens du Taillon et du Gabiétou chevauchent, suivant un plan de contact fortement incliné au Sud, une assise de calcaires à Orbitoïdes campaniens qui apparaît dans le vallon de Poucy-Aspé et se prolonge sur le front du Primaire en se complétant avec l'apparition de niveaux plus anciens jusqu'au Cénomanien, fossilifère à Boucharo. Plus au Sud, les grès maestrichtiens du massif du Mont-Perdu prennent une disposition subhorizontale qui les amène à se superposer, le long d'un plan de chevauchement à faible pente au Sud, au Maestrichtien autochtone sous les falaises de l'Escuzana, puis au

Nummulitique dans les murailles de la vallée d'Arazas, avec intercalation locale d'écailles ou de témoins de calcaires crétacés. La série du Mont-Perdu, d'apparence tabulaire dans ces deux sites, se révèle donc complètement décollée et charriée vers le Sud, le long d'une surface de glissement qui est fortement redressée sur le versant Nord du massif et, au contraire, à faible pente au Sud sous le massif lui-même.

Malgré sa netteté ce décollement me paraît très localisé. J'ai déjà montré (8) que, sur le front du chevauchement, la série du Mont-Perdu se reploie en un anticlinal couché, à flanc inverse presque complètement étiré, dont la charnière est visible dans la cluse du rio Ara, au Nord de Torla. Le cœur du pli est formé de grès à Orbitoïdes du Maestrichtien, au-dessus d'un flanc inverse réduit à une écaille de calcaires nummulitiques surmontant les mêmes calcaires de la série autochtone. Le flanc normal comporte une série complète qui monte jusqu'au Flysch lutétien très largement développé, immédiatement au Sud, dans le Synclinal de l'Aragon. Vers l'Est, la charnière frontale du pli s'ouvre progressivement dans les falaises méridionales de la vallée d'Arazas, permettant sans doute à la série du Mont-Perdu de s'enfoncer normalement sous le Tertiaire de ce synclinal. Vers l'Ouest, elle se renverse sur la rive droite du rio Ara, donnant une tête plongeante qui se surélève rapidement, pour se perdre en hauteur dans la Peña de Otal au-dessus de la série autochtone. Celle-ci se poursuit seule dans la Sierra de Tendeñera, en bordure de la Zone primaire axiale.

Il apparaît ainsi que la carapace de la nappe de Gavarnie, décollée et glissée vers le Sud, a constitué un édifice complètement chevauchant dans le centre du massif du Mont-Perdu. Le décollement s'amortit sur son front, comme il s'amortit latéralement, aussi bien à l'Est dans la région de Bielsa, qu'à l'Ouest dans la Sierra de Tendeñera, où une série régulière repose normalement sur le Primaire de la Zone axiale.

Au sein du massif du Mont-Perdu, de nombreux accidents internes se révèlent analogues au plan de décollement basal. Le plus bas de ces accidents a pu être identifié dans le cirque de Pineta, où les calcaires gréseux qui surmontent les calcaires du Pic Blanc, apparemment en concordance, dessinent au-dessus de ces derniers une tête anticlinale plongeante d'un rayon de courbure trop court pour que des niveaux plus anciens puissent s'y engager. Les autres plans de glissement s'observent parfaitement sur le revers Sud du massif, où ils provoquent des redoublements de la série crétacée et nummulitique dans des écailles subhorizontales superposées, décrites par P. Misch (2) et L. Mengaud (3). Il m'a été donné de constater que tous ces accidents s'amortissent successivement en direction de l'Est, à des niveaux de plus en plus élevés dans le massif, jusqu'à ce que celui-ci se résolve en une série régulière.

Conclusions. — En conclusion, le massif du Mont-Perdu se révèle constitué par un empilement d'écailles qui résultent du décollement, du

morcellement et du glissement au Sud de la carapace de la nappe de recouvrement de Gavarnie. Le massif est complètement chevauchant dans sa partie centrale. Il s'enracine par contre latéralement, comme il s'enracine sur son front, à la manière des « refoulements » décrits par B. Gèze ([10]).

L'empilement d'écailles dans le massif du Mont-Perdu résulte d'une tectonique complexe. On sait qu'au Nord du massif le socle autochtone et son revêtement sont chevauchés par le Primaire de la nappe de Gavarnie dans un large mouvement de recouvrement qui s'avère sans équivalent dans le massif lui-même. Un tel dispositif peut s'expliquer par une poussée profonde, exercée du Sud au Nord, au niveau du bâti autochtone. Cette poussée a déjà été invoquée par R. Mirouse ([7]), car elle ressort également de l'étude du Paléozoïque charrié. L'allure du plan de décollement basal, à faible pente au Sud sous le massif du Mont-Perdu et fortement recourbé vers le haut à l'arrière de celui-ci, évoque, pour la carapace de la nappe de Gavarnie, un glissement au Sud par gravité, conformément à une hypothèse déjà formulée par L. U. de Sitter ([11]). Par ailleurs, il vient d'être souligné que le plissement du Crétacé du Mont-Perdu s'accentue au contact du Primaire charrié; il a été également établi que ce Crétacé chevauche le bâti autochtone à l'Est, puis se montre effondré par rapport à ce dernier, avant de donner lieu à un large chevauchement de couverture. Aussi le glissement de la carapace de la nappe de Gavarnie me semble-t-il résulter essentiellement d'une contre-poussée au Sud du Paléozoïque charrié, combinée avec un soulèvement du socle autochtone.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) A. Bresson, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 14, n° 93, 1903, p. 265.

(2) P. Misch, *Beitr. Geol. westl. Mediterrangeb.*, n° 13 (*Abh. Ges. Wiss. Göttingen math.-phys.*, K 1, III F, H. 12, 1934, p. 124-132).

(3) L. Mengaud, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 199, 1938, p. 220; *Carte géol. Fr.*, 1/80 000e, Feuille de Luz, 2e éd., 1949.

(4) H. Wensink, *Estudios geológicos*, 18, 1962, p. 54.

(5) P. Souquet, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 8, 1964, p. 335.

(6) P. Souquet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1452.

(7) R. Mirouse, *Thèse*, Toulouse, ronéotypée, 1962, p. 521-526.

(8) P. Souquet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6491.

(9) Échantillons recueillis par L. Mengaud.

(10) B. Gèze, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1962, p. 39.

(11) L. U. de Sitter, *Structural geology*, Mc Graw-Hill, London, 1956, p. 278.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Toulouse, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouveau genre de Paléothéridé (Perissodactyla) de l'Éocène supérieur du Midi de la France.* Note de M. **Jean Albert Remy**, présentée par M. Camille Arambourg.

Découverte dans le matériel récolté dans des gisements de mammifères de la zone de Robiac (Éocène supérieur) : Robiac et formation des sables du Castrais, d'un nouveau genre de Paléothéridé. Forme caractérisée par la structure de sa région nasale, son hétérodontie, sa lophodontie et une tendance à l'hypsodontie, précoce dans l'histoire évolutive des Equoidea.

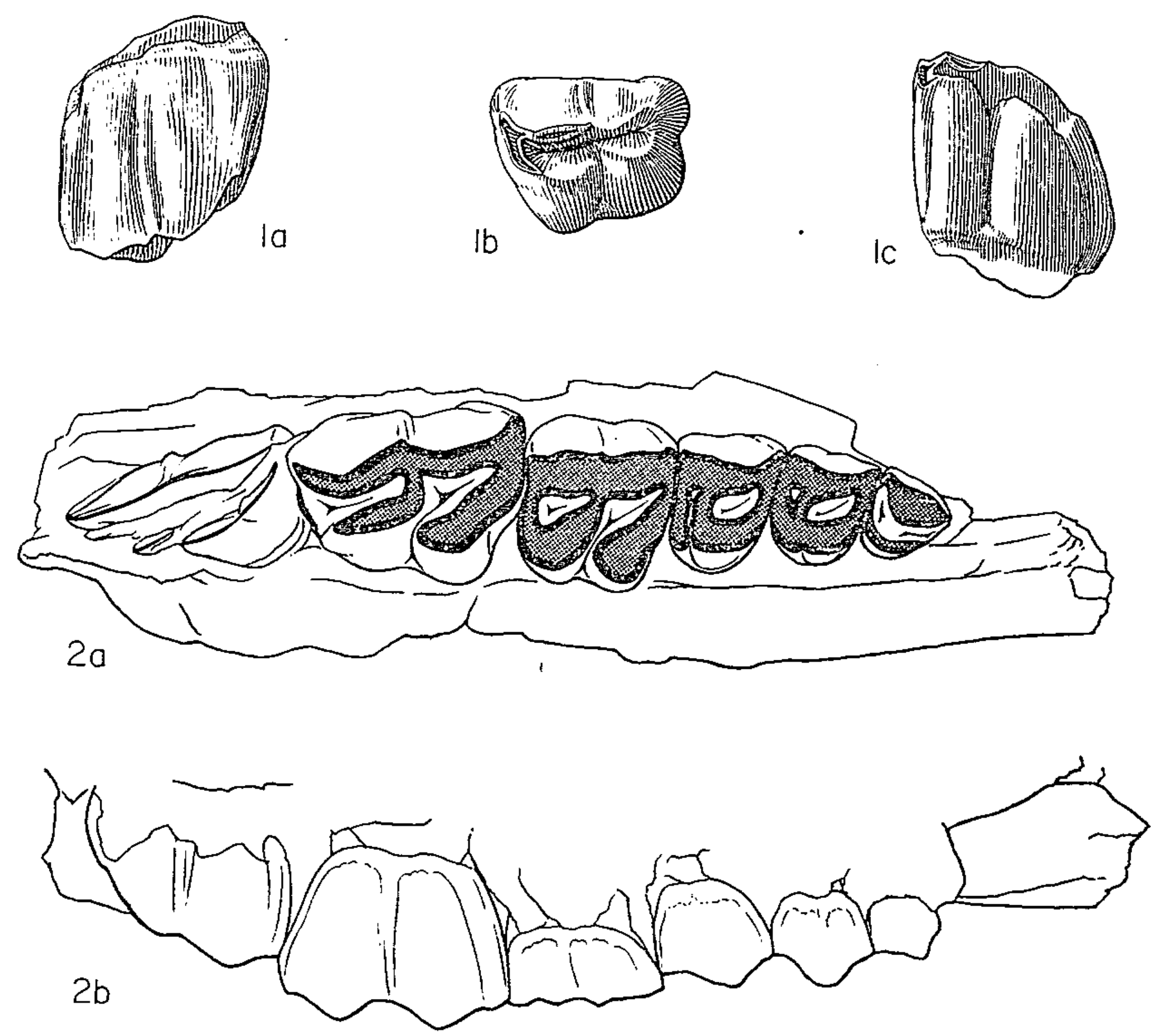
A l'occasion d'une révision des Equoidea de l'Éocène supérieur d'Europe, j'ai trouvé dans les Collections des Muséums d'Histoire Naturelle de Bâle et de Toulouse et de la Faculté des Sciences de Lyon des restes assez abondants d'un nouveau genre de Paléothéridé resté inaperçu jusqu'à ce jour :

Leptolophus nov. gen. [1] Deux espèces actuellement distinguées, l'une à caractères très évolués qui constituera le type du genre, *Leptolophus stehlini* nov. sp. [2], l'autre plus primitive, *Leptolophus nouleti* Stehlin [3].

Leptolophus stehlini nov. sp. « Échantillon-type » : une portion de maxillaire supérieur de Robiac (Collections de la Faculté des Sciences de Lyon 5104). Diagnose : Denture caractérisée par une hétérodontie très marquée due 1° à une réduction extrême de la série des prémolaires, 2° à des différences importantes entre les molaires, 3° à un « gradient » d'abrasion de M1 à M3 plus prononcé que chez les autres Paléothéridés. Dents jugales très lophodontes. Les prémolaires constituées seulement d'un cône interne et d'un cône externe réunis par deux crêtes transverses avec un fort cingulum postérieur. Le protoconule des molaires peu individualisé et uni au protocône; le métalophe soudé *au milieu* de l'ectolophe. Hypsodontie des molaires relativement marquée et augmentant de M1 à M3.

Leptolophus nouleti Stehlin. Espèce décrite par Stehlin en 1904 d'après un fragment de maxillaire de Viviers la Montagne (Castrais) sous le nom de *Plagiolophus nouleti*, le caractère fragmentaire et le mauvais état de cet échantillon ne lui permettant pas de reconnaître un genre distinct et cette forme présentant au surplus des particularités moins accusées que l'espèce de Robiac : la série des prémolaires semble moins réduite, les dernières molaires sont moins grosses, le « gradient » d'abrasion et l'hypsodontie sont moins nets et la lophodontie moins accentuée par suite de l'absence de liaison entre le métalophe et l'ectolophe. Cet aspect plus primitif de la denture de *Leptolophus nouleti* cadre bien avec l'âge présumé un peu plus ancien des gisements du Castrais par rapport à celui de Robiac.

Nous définirons *Leptolophus* comme un genre dont la denture possède des caractères précoces dans l'histoire de la denture des Equoidea, les uns courants (lophodontie, hypsodontie, acquisition de cément), les autres plus inhabituels (grande réduction des prémolaires et grand développement de la surface des dents les plus postérieures) ou présentent une orientation manifeste dans ce sens et dont les prémolaires supérieures, non molariformes, ont une configuration particulière.



Leptolophus stehlini n. g., n. s.

1. M[3] supérieure gauche de Robiac (F. S. L. 5216). *a*, face externe; *b*, face triturante; *c*, face interne.
2. Maxillaire supérieur droit (F. S. L. 5104). Type *a*, face triturante; *b*, face externe. Grandeur naturelle.

Le Muséum de Bâle possède un crâne (Cst 301) et plusieurs mandibules (Cst 253, Cst 148, Cst 40) de *Leptolophus* provenant de divers gisements du Castrais. Il me paraît intéressant d'en donner dès maintenant les particularités essentielles, dans l'attente d'une étude plus approfondie que le Docteur Hürzeler a bien voulu me laisser entreprendre.

Le crâne de *Leptolophus* est remarquablement petit proportionnellement aux dimensions des dents et surtout des molaires. L'orbite, très grande, est contiguë à une fosse temporale relativement réduite. L'arcade zygomatique, grêle, se relève fortement en arrière, la cavité glénoïde étant haut située. Par suite, la branche montante de la mandibule est élevée et resserrée dans la région articulaire. La branche horizontale reste basse, même dans sa partie postérieure. La région nasale est très étroite, avec

une forte constriction de la face externe du maxillaire, jusqu'à proximité de l'orbite. De ce fait, l'orifice antérieur du canal sous-orbitaire est situé très postérieurement, au niveau de M 2. Il se situe au-dessus de la limite P 4-M 1 chez *Plagiolophus*, au-dessus de P 4 chez *Palæotherium* et au-dessus de la limite P 3-P 4 chez *Paraplagiolophus* (4). L'ouverture nasale est très peu échancrée en arrière et, comme chez *Plagiolophus* et *Paraplagiolophus*, ne dépasse pas le niveau de P 2. Mais elle présente une structure particulière : sa paroi latérale est bordée par le nasal et le prémaxillaire, sans participation du maxillaire, alors que chez *Palæotherium* et *Plagiolophus* le maxillaire prend une part importante à ce rebord et que chez *Paraplagiolophus*, c'est le prémaxillaire seul qui constitue la limite latérale du nez.

Le genre *Leptolophus* présente donc dès maintenant une individualité fondée non seulement sur les particularités de sa denture, mais encore sur des caractères crâniens nombreux et importants.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Nom choisi pour évoquer l'aspect des crêtes des molaires supérieures plus étroites et allongées que chez les autres Paléothéridés.

(2) En hommage à Stehlin qui avait décrit le spécimen, mentionné plus loin, que je rapporte au même genre.

(3) H. G. Stehlin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 1904, p. 4.

(4) Ch. Depéret, *Monographie Mammifères fossiles d'Euzet*, 1917.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Montpellier, Hérault.)

GÉODYNAMIQUE. — *Ébauche d'une théorie de la formation des continents.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**, Correspondant de l'Académie.

La caractéristique essentielle de la répartition entre les domaines océanique et continental (termes du 1er ordre du développement en fonctions sphériques de Prey) est compatible avec une origine externe de la différenciation : il s'agirait d'une glaciation totale (antécambrienne) survenue dans des conditions astronomiques favorisant une notable dissymétrie climatique. Le schéma envisagé est en accord avec ma loi de la permanence du niveau eustatique.

L'origine des continents est-elle interne ou externe? La plupart des hypothèses envisagées (contraction, courants de convection, expansion) sont en faveur d'une origine interne. Cependant j'ai proposé une origine externe liée à des glaciations importantes ([1]); puis, tenant compte de l'érosion et de la sédimentation sous-crustales (P. Gidon), j'ai modifié mon schéma ([2]). Après lui avoir fait subir une nouvelle transformation, je dispose maintenant de l'ébauche d'une théorie.

L'idéal serait de rendre compte de la répartition actuelle, mais elle présente un tel désordre qu'on doit la considérer comme la résultante de phénomènes complexes. Il convient donc d'expliquer d'abord l'essentiel.

Pour faire la distinction entre ce qui est important et ce qui ne l'est pas, nous possédons une méthode sûre, qui consiste à développer le relief, continental et océanique, en séries de fonctions sphériques. Nous isolons ainsi successivement les termes du 1er ordre, ceux du 2e ordre, etc. Ce développement a été calculé il y a plus de 40 ans ([3]).

Le caractère essentiel de la répartition, correspondant aux termes du 1er ordre (zonal et sectoriel), consiste en une dissymétrie mettant en évidence une zone océanique, plus grande qu'un hémisphère, et une zone continentale, l'une et l'autre d'un seul tenant. C'est ce qu'il convient d'expliquer en premier lieu et il semble bien difficile, à propos d'une telle dissymétrie, d'invoquer une origine interne.

Par contre, l'obliquité de l'écliptique et l'excentricité de l'orbite terrestre, par leurs effets conjugués, provoquent une dissymétrie Nord-Sud : l'hiver de l'hémisphère Nord est actuellement plus court de huit jours que celui de l'hémisphère Sud. D'autre part, même dans le cadre, d'ailleurs discutable pour une période très longue, de la stabilité du système solaire, des variations périodiques de l'excentricité suffisent à accuser notablement cette dissymétrie. Les tables de Le Verrier concernant une durée de 200 000 ans centrée sur la date 1800,0 comportent les valeurs extrêmes 0,078 et 0,003 (la valeur actuelle est 0,017). La différence entre l'hiver Sud et l'hiver Nord aurait atteint près d'un mois ([4]).

On a invoqué l'excentricité de l'orbite terrestre à propos de la genèse de l'Antarctique ([5]), qui ne commence à apparaître qu'au 4e ordre du développement en fonctions sphériques : les continents se seraient formés

par solidification, vers 1000°, d'un bain de silicates, et un premier bombement, provoqué par la dissymétrie climatique, aurait marqué l'ébauche de l'Antarctique.

Combien plus importante a pu être cette influence lors de certaines glaciations ! La plus ancienne de celles dont on a reconnu les vestiges ne daterait que de 800 millions d'années ; cependant on peut présumer que des glaciations ont marqué l'antécambrien le plus reculé, mais que leurs traces ont été détruites par le métamorphisme et l'érosion.

Mon point de vue (origine externe de la différenciation) est compatible avec le caractère essentiel de la répartition actuelle à condition d'admettre que les couches superficielles du globe ont subi des déplacements par rapport à l'axe de rotation. On sait que de nombreuses observations, notamment dans les domaines de la géologie, de la paléoclimatologie et du paléomagnétisme, sont en faveur de tels déplacements, mais qu'on n'y voit pas encore très clair à leur sujet ; nous y reviendrons.

La dissymétrie dépend non seulement de l'excentricité, mais des positions respectives du périhélie et des solstices, et aussi de la précession des équinoxes. Aux facteurs d'ordre astronomique viennent s'ajouter des facteurs divers (absorption et circulation de l'atmosphère, courants océaniques, etc). Une analyse complète du problème semble difficile, mais il nous suffit de retenir la possibilité, pour une des régions polaires, d'avoir pendant quelques milliers d'années une température moyenne nettement inférieure à celle de son antipode.

Imaginons, dans l'antécambrien reculé, la Terre à l'état « naturel », ne comportant que la fonction sphérique d'ordre zéro (à l'égard de l'hypsométrie, et non du potentiel) ; il s'agit du panthalassa, océan mondial uniforme. Que survienne alors une période glaciaire à dissymétrie accentuée, et la banquise de la région polaire la plus froide prend des dimensions énormes : son épaisseur dépasse notablement celles des inlandsis actuels du Groenland et de l'Antarctique (le record connu est supérieur à 4 000 m). Venant toucher le fond de l'Océan, profond de 2 500 m avec la masse actuelle de H_2O, la banquise se transforme en un inlandsis. Au fur et à mesure de la croissance de ce dernier, le réajustement isostatique, grâce à l'érosion et à la sédimentation sous-crustales [2], développe une racine compensatrice. Le réchauffement qui succède à la période froide provoque la fusion de l'inlandsis ; ce transfert de H_2O du domaine glaciaire au domaine océanique peut s'effectuer beaucoup plus rapidement que l'inverse (qui nécessite des transports atmosphériques), de sorte que l'érosion et la sédimentation sous-crustales sont prises de vitesse : le réajustement isostatique de la fusion est donc essentiellement constitué par un mouvement ascendant de la racine qui devient ainsi le continent primitif.

Est-il possible d'évaluer l'importance de la glaciation mise en cause ? Non seulement la réponse est affirmative, mais sa simplicité semble valider l'ébauche précédente. En effet, j'avais énoncé la loi suivante : conformé-

ment à l'isostasie, le niveau dit eustatique des océans et, ce qui revient au même, l'altitude moyenne des continents sont indépendants du volume des inlandsis (6); c'est-à-dire que si l'eau des océans actuels était totalement transformée en glace continentale, l'altitude moyenne des continents, qui est quasinulle à condition de ne pas omettre les plateaux continentaux, resterait quasinulle compte tenu des réajustements isostatiques; la surface des continents serait au même niveau moyen que les fonds océaniques; nous retrouvons ainsi ce que je considère comme l'état de l'écorce terrestre à la fin de la glaciation envisagée, qui aurait été totale. Il paraît difficile de considérer comme fortuite une telle concordance d'une loi concernant l'eustatisme et d'un schéma de la formation des continents.

Quant aux autres termes du développement en fonctions sphériques, il faudrait, pour en rendre compte, connaître les déplacements des couches superficielles du globe. Mais les observations ne permettent pas de départager les diverses théories concernant des mouvements partiels (dérives des continents) ou globaux (dérive d'ensemble de l'écorce terrestre). Les développements récents des études paléomagnétiques semblent favorables aux mouvements partiels. Il n'est pas exclu d'envisager, outre des glaciations ultérieures moins importantes et plus ou moins dissymétriques, l'intervention d'autres phénomènes, par exemple des courants de convection, peut-être d'ailleurs liés à des actions d'origine externe : j'avais signalé (7) que certaines ondulations du géoïde pouvaient avoir une origine extérieure (météorites). M. V. S. Safronov (8) a exprimé un point de vue analogue et attribué à certaines des météorites incriminées une masse égale au millième de celle de la Terre.

Remarque. — Le système de l'érosion et de la sédimentation sous-crustales, utilisé dans mon ébauche, rend compte de la surprenante altitude de l'Antarctique (9).

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1817.

(2) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5943.

(3) A. Prey, *Darstellung...* (*Abh. Ges. Wiss. Göttingen*, 11, 1, 1922).

(4) J. Mascart, *Notes sur la variabilité des climats*. Première partie, p. 46, Audin, Lyon, 1925.

(5) A. Cailleux, *La Géologie* (*Que sais-je* ?, 1952, p. 109).

(6) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1413.

(7) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2938.

(8) V. S. Safronov, *Tectonophysics*, I, 3, 1964, p. 217.

(9) A. Cailleux, *Géologie de l'Antarctique*, S.E.D.E.S., 1963, p. 139.

(*Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie*, B. P. n° 1296, *Alger, R. P.*)

MÉCANIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur les zéros et dépassements de la turbulence atmosphérique.* Note (*) de MM. **Gabriel Coupry** et **Gérard Piazzoli**, transmise par M. Robert Mazet.

On s'est proposé de vérifier les hypothèses généralement admises lors de l'étude de la réponse d'une structure à la composante verticale de la turbulence. Ces hypothèses consistent à considérer la turbulence comme un processus localement stationnaire et gaussien auquel il est loisible d'appliquer les formules de Rice. La vérification a consisté à établir la loi de distribution des écarts quadratiques, puis à prévoir à partir de là les nombres de zéros et de dépassements de la composante verticale. Les résultats se sont avérés très proches des résultats mesurés.

1. L'hypothèse de phénomènes localement stationnaires et gaussiens est couramment admise lors de l'étude de la réponse d'une structure à la composante verticale de la turbulence atmosphérique. On considère que, pendant une proportion p_i de son parcours de vol, l'avion est excité par un processus stationnaire et gaussien caractérisé par un écart quadratique σ_i; pendant une proportion p_j, par un processus stationnaire et gaussien caractérisé par un écart quadratique σ_j, etc.

Pour chacun des processus élémentaires gaussiens, les formules de Rice (1) permettent de déterminer le nombre de zéros et le nombre de dépassements d'une amplitude donnée w. La connaissance de la proportion $p(\sigma_i)$ du temps de vol passé dans chaque processus gaussien d'écart σ_i permet alors de prévoir le nombre de zéros et de dépassements pour la vie totale de la structure.

La validité de l'assimilation de la turbulence à un processus localement stationnaire et gaussien n'a jamais, à notre connaissance, été vérifiée, non plus que la possibilité d'appliquer les formules de Rice à de tels processus. Les principaux chercheurs [(2), (3)], disposant de très nombreux enregistrements d'accéléro-compteurs, ont toujours *postulé* l'existence de processus localement stationnaires et gaussiens et ont, *a posteriori*, cherché à polir l'ensemble de leurs résultats par une superposition de processus élémentaires. On remarquera que cette opération aboutit toujours à un résultat, quelle que soit la nature du processus, et ne peut en aucun cas apporter une confirmation des hypothèses.

Nous nous sommes attachés au contraire à vérifier directement que la nature de la turbulence était bien celle d'un processus localement stationnaire et gaussien.

Dans une première étape (4), des enregistrements magnétiques de l'accélération du centre de gravité de l'avion ont été traités analogiquement, le résultat de l'analyse étant une bande magnétique de la composante $w(t)$ verticale de la turbulence. Un dispositif de filtrage de bande éliminait les longueurs d'onde supérieures à 2 000 m et inférieures à 50 m.

L'existence d'enregistrements de la composante $w(t)$ permet la mesure des écarts quadratiques locaux

$$\sigma_i = \left[\frac{1}{T}\int_0^T w^2(t)\,dt\right]^{\frac{1}{2}}$$

réalisée automatiquement pour des tronçons successifs de vol de 64 s.

La figure 1 reproduit un tel « histogramme de stationnarité » restitué à partir d'un vol effectué au-dessus de la Basse-Provence à 300 m d'altitude et à une vitesse de 250 m/s. Il ne reste plus, pour qualifier le résultat, qu'à mesurer la proportion $p(\sigma_i)$ du temps total de l'essai passée dans un processus caractérisé par l'écart quadratique σ_i.

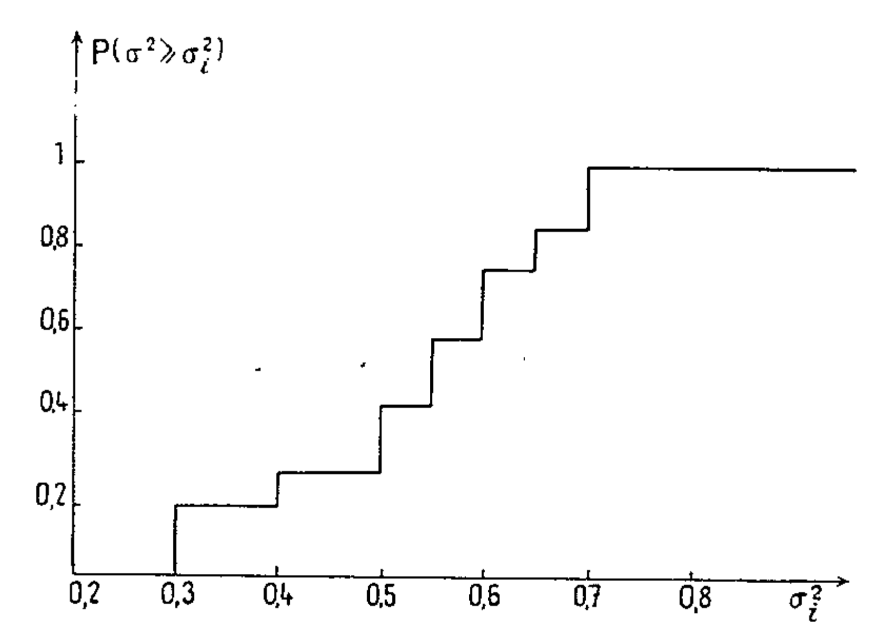


Fig. 1. — Histogramme de stationnarité [Prob $(\sigma^2 \geqq \sigma_i^2)$].

La vérification des hypothèses relatives à la structure localement stationnaire et gaussienne de la turbulence a consisté, à partir des $p(\sigma_i)$ mesurés, à prévoir le nombre N(o) de zéros et les nombres de dépassements $N(w)$ relatifs à l'ensemble du vol. Ces nombres N(o) et $N(w)$ étaient, d'autre part, mesurés directement à partir de l'enregistrement de $w(t)$.

Pour chaque processus élémentaire d'écart σ_i, le nombre $N_i(o)$ de zéros par seconde est donné par la première formule de Rice :

$$(1) \qquad N_i(o) = 2\left[\frac{\int_0^{+\infty} f^2\varphi(f)\,df}{\int_0^{+\infty}\varphi(f)\,df}\right]^{\frac{1}{2}},$$

où $\varphi(f)$ est le spectre de puissance de la turbulence, dont la forme est pratiquement indépendante du tronçon de vol choisi.

Le nombre de dépassements par seconde d'un niveau donné w, pour le même processus élémentaire, est donné par la seconde formule de Rice :

$$(2) \qquad N_i(w) = N_i(o)\exp\left(-\frac{w}{2\sigma_i^2}\right).$$

Pour l'ensemble du vol, dans le cas de processus localement stationnaires et gaussiens, le nombre moyen de dépassements par seconde est

$$\text{(3)} \qquad N(w) = \sum_i p(\sigma_i)\, N_i(w).$$

Pour chaque processus élémentaire, le nombre $N_i(0)$ a été calculé en admettant que, dans la gamme de fréquences considérée, on pouvait sans erreur notable poser

$$\varphi(f) = \frac{K}{f^2}.$$

Pour un filtre de bande de fréquences de coupure f_1 et f_2 telles que

$$\frac{f_1}{f_2} \ll 1,$$

le nombre de zéros par seconde se calcule aisément

$$N_i(0) = 2\sqrt{f_1 f_2}.$$

Il a fallu, dans la pratique, se servir de la formule (1) pour tenir compte de la forme exacte de la fonction de transfert du filtre de bande. Le nombre de zéros par seconde trouvé a été

$$N(0) = 1{,}628 \text{ zéro/s}.$$

Au cours du dépouillement d'une dizaine de vols, ce nombre de zéros a été mesuré expérimentalement, et l'écart entre prévision et mesure n'a jamais dépassé 4 %, quelles qu'aient été l'intensité et la non-stationnarité de la turbulence.

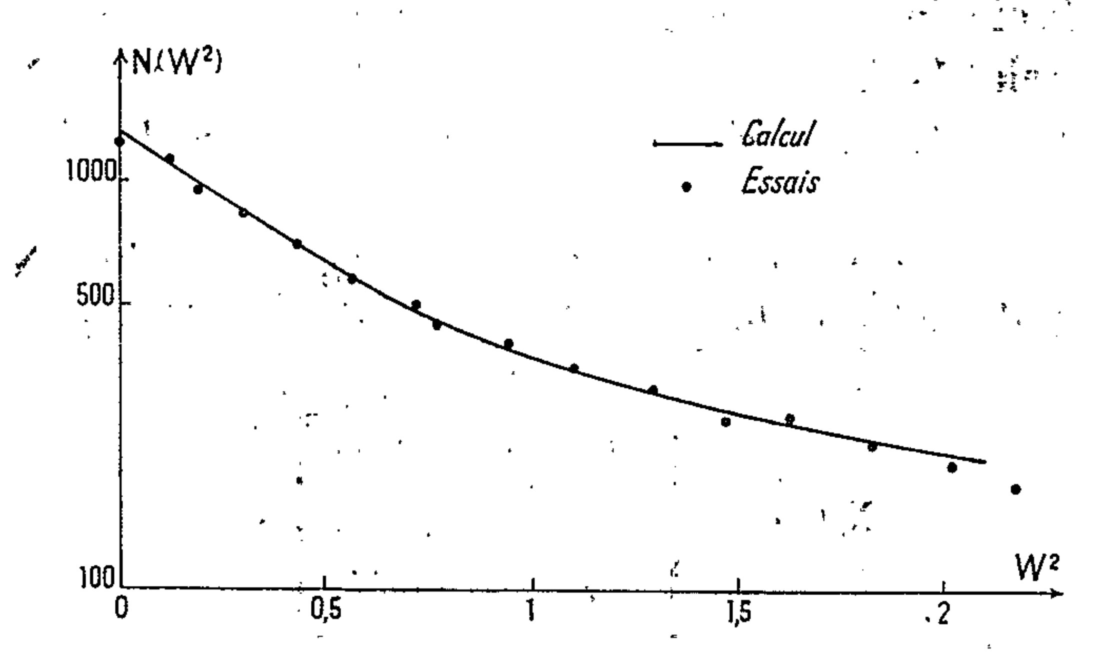


Fig. 2. — Nombre de dépassements pour un vol complet.

Les nombres de dépassements $N(w)$ d'un niveau donné w ont été calculés, par les formules (2) et (3), en partant des $p(\sigma_i)$ mesurés sur l'« histogramme de stationnarité ». Les résultats se sont, là encore, avérés très bons; la figure 2 représente la comparaison entre prévision et mesure directe des dépassements d'une amplitude w pour l'ensemble d'un vol.

La courbe en traits pleins représente la prévision théorique, les points représentent les mesures directes de nombres de dépassements.

En résumé, cette vérification des hypothèses qui sont à la base de l'étude de la réponse d'une structure à la turbulence s'est avérée très bonne, et a justifié *a posteriori* l'utilisation d'une représentation très simplifiée du spectre de puissance pour les longueurs d'onde considérées.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) S. O. Rice, *Bell Syst. Techn. J.*, 23, n° 3, 1944, p. 282-332, pts I et II; 24, n° 1, 1945, p. 46-156, pts III et IV.

(2) Press et Harry, *An Approach to the prediction of the frequency distribution of gust loads on Airplanes in normal operations*, N. A. C. A., TN 2660, 1952.

(3) R. Swanson, *Practical Fatigue Loadings for Aeronautical Structures* (A. I. A. A., Paper No. 64.568; Communication au IVe Congrès de l'International Council of the Aeronautical Sciences, Paris, août 1964).

(4) G. Coupry, *Vols en air turbulent*, Note technique n° 78, O.N.E.R.A., 1965.

(Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

BOTANIQUE. — *Intérêt des éléments épidermiques de la feuille et de l'utricule dans la taxinomie des Carex.* Note (*) de M. **Georges Claustres** et Mme **Marie-Claire Le Cohu**, transmise par M. Henri Gaussen.

Parmi les éléments épidermiques de la feuille et de l'utricule des *Carex*, certains caractères (forme des cellules, expansions exodermiques et stomatiques) sont intéressants pour la systématique de ce genre difficile, même au niveau de l'espèce. D'autres (cellules siliceuses, cellules bulliformes) peuvent avoir un intérêt à un échelon plus élevé.

On sait que, chez les Graminées, l'histotaxie donne d'excellents résultats dans la systématique des genres difficiles (*Festuca*, *Avena*, etc.). Voulant appliquer cette méthode à la famille des Cypéracées, nous avons étudié 50 *Carex* armoricains et quelques autres espèces françaises. Bien que l'étude de divers tissus paraisse donner des indications intéressantes, les caractères retenus ici se rapportent uniquement à l'épiderme de la feuille et de l'utricule; ces deux organes ayant la même origine, leurs caractères épidermiques qualitatifs sont identiques.

Les *Carex* ont un épiderme formé d'une alternance de bandes longitudinales d'éléments différenciés qui sont les suivants :

Cellules à cônes de silice, décrites la première fois par J. Duval-Jouve [1]. Nous avons remarqué que leur répartition dans l'épiderme correspond exactement à la disposition sous-jacente du sclérenchyme.

Cellules bulliformes, constituant généralement une bande de tissu aquifère qui occupe le sillon médian de la face supérieure des limbes.

Cellules épidermiques disposées en larges bandes entre les nervures; ces bandes portent également les stomates. Lorsque ces cellules sont normales, elles sont allongées, aux parois lisses ou engrenées, constituant un épiderme homogène. Mais, chez certaines espèces, les cellules épidermiques présentent quelques particularités de taille ou de forme, déjà décrites par divers auteurs, dont A. Mazel [3] et H. Spinner [5] pour les feuilles, A. Menu [4] pour les utricules. On peut les définir comme suit :

a. Cellules courtes, parfois hexagonales (*fig.* 1), toujours situées sur l'utricule.

b. Expansions exodermiques :

— soit généralisées sous forme de *papilles*, allant du simple bombement à des excroissances relativement importantes dressées sur l'épiderme, mais n'excédant pas en longueur la taille moyenne des cellules (*fig.* 2);

— soit n'intéressant que quelques cellules, ce sont des *poils* (*fig.* 3), souvent très longs, toujours unicellulaires, ou des *aiguillons* (*fig.* 4) courts et larges, très sclérifiés, la pointe dirigée vers le sommet de l'organe.

c. Expansions au niveau des stomates, provenant :

— soit, sur un épiderme papilleux, d'une déformation des cellules exodermiques voisines (*fig.* 5-6);

— soit d'une prolifération exceptionnelle des membranes des cellules lisses contiguës (*fig.* 7-8);

— soit d'un repli des cellules annexes au-dessus des cellules ostiolaires (*fig.* 9-10).

Pour simplifier l'exposé, ces productions seront provisoirement appelées « expansions stomatiques ».

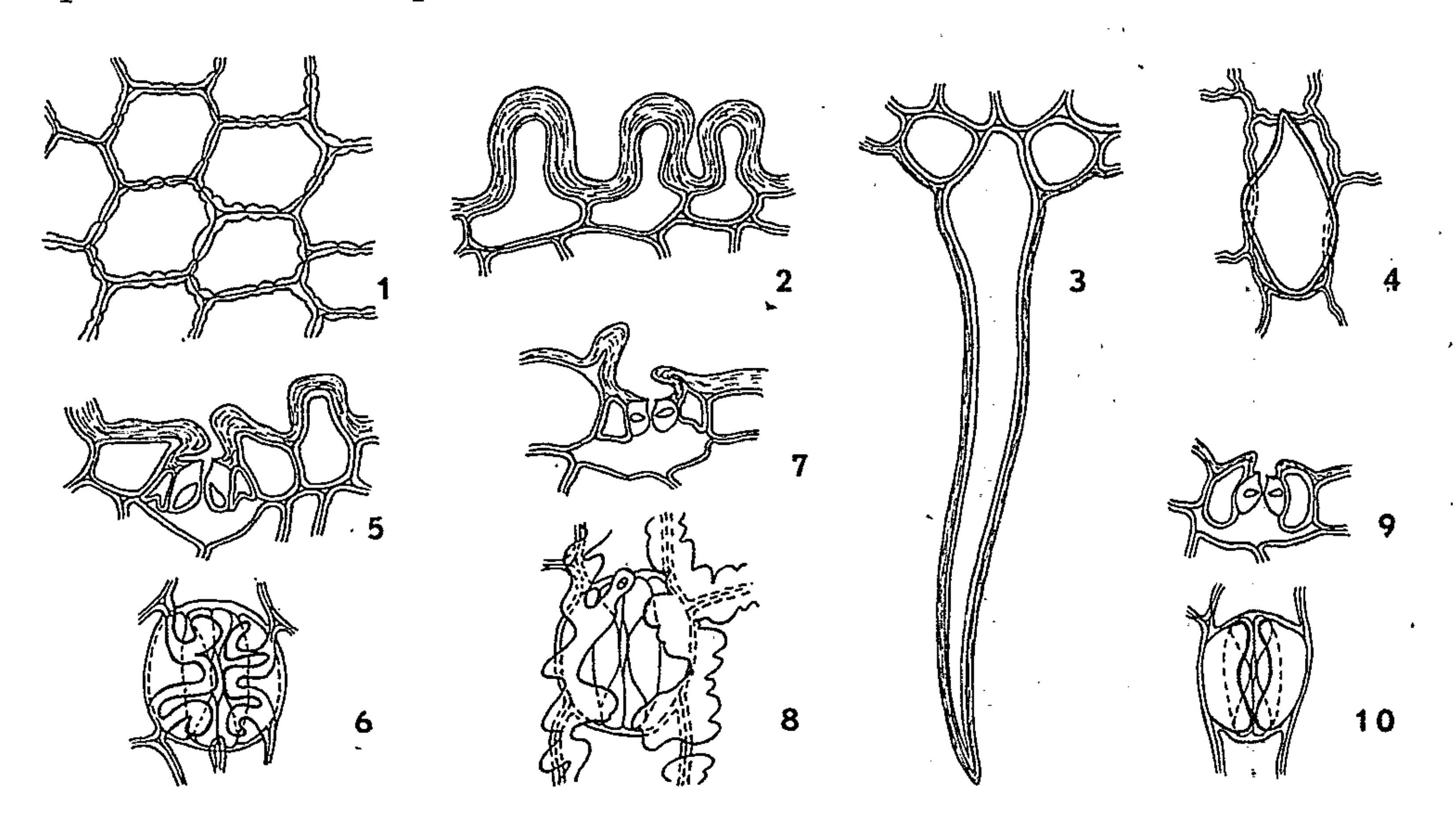


Fig. 1 à 10. — Cellules épidermiques et expansions chez divers *Carex*. (G 10 × 60). Fig. 1 : cellules en forme d'alvéoles sur l'utricule de *C. panicea* L. — Fig. 2 : papilles du limbe de *C. limosa* L. — Fig. 3 : poil du limbe de *C. pallescens* L. — Fig. 4 : aiguillon du limbe de *C. pseudo-Cyperus* L. — Fig. 5 et 6 : papilles déformées au contact d'un stomate chez *C. glauca* Scop., profil et face. — Fig. 7 et 8 : prolifération des membranes cellulaires au contact d'un stomate de *C. teretiuscula* Good., profil et face. — Fig. 9 et 10 : replis des cellules annexes d'un stomate de *C. acuta* L., profil et face.

En étudiant systématiquement un certain nombre de *Carex*, nous avons constaté que ces éléments (cellules siliceuses et bulliformes, et les différentes formes ou productions des autres cellules épidermiques) n'ont pas tous la même importance, et qu'ils présentent un intérêt variable selon les points de vue adoptés.

1. Les *cellules à cônes de silice* sont caractéristiques de la famille des Cypéracées, mais elles n'ont aucun intérêt spécifique. On doit cependant retenir leur importance pour l'attribution à la famille d'une plante incomplète ou d'un fossile pour lequel on ne possède pas toujours l'empreinte des organes reproducteurs.

2. Chez certains *Carex*, le *tissu aquifère* est formé, en plus des cellules bulliformes épidermiques, par une ou plusieurs couches de cellules incolores intéressant le tissu sous-jacent. C'est le cas des espèces à limbe foliaire

très large (*C. riparia* Curt., *C. paludosa* Good., etc.), voisines par leur appareil végétatif de certains *Cyperus*, chez lesquels on retrouve également cette disposition du tissu aquifère. Un tel caractère n'est donc pas applicable d'une façon rigoureuse à l'échelon spécifique, mais peut révéler un rapprochement phylogénique entre genres différents au sein de la famille.

3. Par contre, les *autres cellules épidermiques* constituent des éléments spécifiques intéressants :

— Lorsqu'elles sont *normales*, elles confèrent à l'épiderme un caractère d'homogénéité qui se rencontre chez de nombreuses espèces du sous-genre *Vignea* Nees., plus rarement dans le sous-genre *Eucarex* Coss. et Germ. (par exemple, *C. distans* L., *C. vesicaria* L., etc.).

— Certaines espèces possèdent des *cellules courtes* sur l'utricule. Ce caractère, entre autres, a permis à J. E. de Langhe et L. Reichling [2] de différencier, par simple mensuration, le *C. vulpina* L. du *C. otrubæ* Podp. chez lequel les cellules sont toutes longues. Nous avons remarqué, sur l'utricule de quelques autres espèces, que les cellules courtes ont une forme hexagonale régulière (*fig.* 1), rappelant l'aspect des alvéoles d'une ruche (*C. panicea* L., *C. stricta* Good., etc.).

— Les *expansions exodermiques et stomatiques* sont réparties, selon les espèces, sur la feuille et sur l'utricule, ou sur l'un de ces deux organes; de même, sur le limbe, elles peuvent occuper l'une des faces ou les deux à la fois. Leur distribution est caractéristique, et il faut remarquer que leur *présence* est plus importante que leur abondance.

Ainsi, parmi les 16 représentants étudiés dans le sous-genre *Vignea* Nees., le *C. canescens* L. est la seule espèce papilleuse. De même, les *C. paniculata* L. et *C. teretiuscula* Good. sont les seuls à posséder des expansions stomatiques provenant d'une prolifération des membranes (*fig.* 7-8). Dans ce cas, bien que réduites, les expansions existent même sur l'épiderme supérieur, dont l'évolution semble se manifester par une tendance à devenir lisse; ceci est indiscutablement lié au caractère conservateur de l'appareil stomatique.

Dans le sous-genre *Eucarex* Coss. et Germ., sur 40 espèces étudiées, la diversité est plus grande.

Le groupe à deux stigmates des *C. vulgaris* Fries, *C. trinervis* Degl., *C. acuta* L. et *C. stricta* Good. est très homogène, caractérisé par des utricules papilleux et un repli des cellules annexes des stomates (*fig.* 9-10). Leurs feuilles sont papilleuses à la face inférieure, sauf chez le *C. vulgaris* Fries dont les papilles sont à la face supérieure. Grâce à ce caractère, il est impossible de confondre cette espèce avec une petite forme du *C. acuta* L.

Chez les *Eucarex* à trois stigmates, ayant un épi mâle et des utricules tomenteux, le *C. pilulifera* L. est le seul à porter des papilles sur l'utricule;

elles sont à la face inférieure des limbes chez le *C. tomentosa* L., à la face supérieure avec quelques longs poils chez le *C. montana* L.

Chez les *Eucarex* ayant un épi mâle et des utricules glabres, seuls les *C. panicea* L. et *C. limosa* L. ont les utricules et la face inférieure des limbes couverts de papilles.

Dans le groupe à trois stigmates et plusieurs épis mâles, pour ne pas confondre certaines formes de *C. vesicaria* L. avec le *C. ampullacea* Good., une observation des épidermes foliaires est très utile : la première espèce est lisse, tandis que la seconde porte, à la face supérieure, des papilles qui se déforment au contact des stomates.

En conclusion, ces différents caractères ont une valeur taxinomique certaine. Nous venons de donner quelques exemples de leur utilité pour des distinctions au niveau de l'espèce. Mais, dans l'ensemble, ils permettront de faire des groupements à un échelon plus élevé de la hiérarchie systématique, ou de préciser des affinités.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) J. Duval-Jouve, *Comptes rendus*, 75, 1872, p. 371.
(2) J. E. de Langhe et L. Reichling, *Bull. Soc. Nat. Luxembourg*, 61, 1956, p. 29-62.
(3) A. Mazel, *Thèse Sciences, Genève*, 1891, 213 pages.
(4) A. Menu, *Thèse Pharmacie. Paris*, 1908, 80 pages.
(5) H. Spinner, *L'anatomie foliaire des* Carex *suisses*. Neuchâtel, 1903, 120 pages.

(*Laboratoire de Botanique appliquée et de Géobotanique, Faculté des Sciences, 12 bis, rue de Robien, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étendue de l'action protéolytique de la protéase de* Streptomyces griseus *sur les lipoprotéines sériques.* Note (*) de MM. **Maurice-Louis Girard** et **Jacques Canal**, présentée par M. Jean Lecomte.

La protéase de *Streptomyces griseus* (ou « pronase »), choisie pour son large spectre protéolytique qui lui permet de scinder la majorité des liaisons peptidiques, conduit la protéolyse des lipoprotéines jusqu'à un stade plus avancé que ne l'avait permis l'emploi des protéases pancréatiques. Les lipoprotéines perdent, en effet, leur mobilité électrophorétique, leurs propriétés antigéniques, et abandonnent à l'éther la presque totalité de leur copule lipidique. Parallèlement, leur densité se trouve diminuée. La protéolyse de la copule protéique ne peut toutefois être rendue totale, puisque 3 à 10 % de protéines restent encore liées aux lipides.

Les principales modifications observées au cours de l'attaque des lipoprotéines sériques par les protéases pancréatiques : trypsine et chymotrypsine ont été résumées dans une Note précédente [1]. Plus ou moins marquées selon la nature de l'enzyme utilisée, elles intéressent à la fois les propriétés électrophorétiques, enzymatiques, immunologiques, ainsi que la solubilité de la copule lipidique dans l'éther.

Ces modifications demeurent cependant limitées, puisqu'il n'est pas possible, en particulier, de libérer la totalité des lipides de leurs associations protéiques. La résistance observée peut être expliquée, sans doute, par la grande spécificité d'action des protéases mises en œuvre. Dans notre dessein de réaliser une protéolyse aussi totale que possible des lipoprotéines, nous avons été, par suite, amenés à rechercher une enzyme protéolytique douée d'un spectre plus large que celui des facteurs pancréatiques.

La protéase de *Streptomyces griseus*, capable non seulement de scinder les liaisons peptidiques propres à la trypsine, à la chymotrypsine, à la pepsine et à la papaïne [2], mais encore de transformer les peptides formés en aminoacides [3], semblait correspondre à nos buts. De plus, cette protéase, comme nous l'avons constaté dès nos essais préliminaires, possède l'avantage, sur les protéases pancréatiques, d'être insensible à l'action inhibitrice des protéines sériques (α_1-glycoprotéine 3,5 S, α_2-macroglobuline).

Pour des raisons déjà précisées [1], notre étude a porté sur les lipoprotéines au sein du sérum sanguin, et non sur des fractions préalablement isolées. La protéase de *Streptomyces griseus* utilisée, commercialisée sous le nom de « pronase », est une enzyme purifiée, homogène à l'électrophorèse, qui titre 45 000 unités P. U. K. au gramme. La protéolyse, conduite à 37°C, met en œuvre des activités protéolytiques variant de 20 à 200 unités par millilitre de sérum. L'action de l'enzyme est stoppée par abaissement de la température à + 1°C. C'est à cette température que les modifications des lipoprotéines sont suivies, grâce à des méthodes physiques (électrophorèse de zone sur papier et sur gélose, ultracentrifugation préparative, extraction éthérée) et à des méthodes immuno-

logiques (double diffusion en gélose, immunoélectrophorèse, précipitation sélective en milieu liquide, épuisement des anticorps d'un immunsérum).

Résultats. — L'action de la pronase se révèle plus poussée que celle des protéases pancréatiques, tant sur l'ensemble des protéines du sérum que sur les lipoprotéines en particulier.

1. La transformation des protéines du sérum en peptides solubles dans l'acide trichloracétique est quantitativement plus importante que dans la protéolyse trypsique ou chymotrypsique, puisqu'elle intéresse plus de 90 % des protéines et non plus seulement 30 à 50 %. On constate, en outre, que le sérum, initialement limpide, devient progressivement lactescent, rappelant l'aspect du sérum recueilli en période digestive.

2. L'action de la pronase sur les lipoprotéines provoque, *dans ses premiers stades*, des modifications des propriétés électrophorétiques et immunologiques qui rappellent tantôt les effets de la trypsine, tantôt ceux de la chymotrypsine.

a. Mobilité électrophorétique. — L'enzyme ne modifie pas de façon identique la mobilité des différentes lipoprotéines :

— les lipoprotéines rapides se trouvent ralenties, dès le début de l'attaque et présentent sur les tracés électrophorétiques un aspect flou et étalé; il s'agit donc ici d'une action voisine de celle de la chymotrypsine;

— les lipoprotéines lentes se trouvent progressivement accélérées au point de migrer au niveau des α_2-globulines. Une protéolyse plus avancée ralentit ensuite cette fraction de mobilité accrue et la transforme en constituants sensiblement immobiles. L'action de la pronase sur la mobilité des lipoprotéines lentes se révèle ainsi voisine de celle de la trypsine.

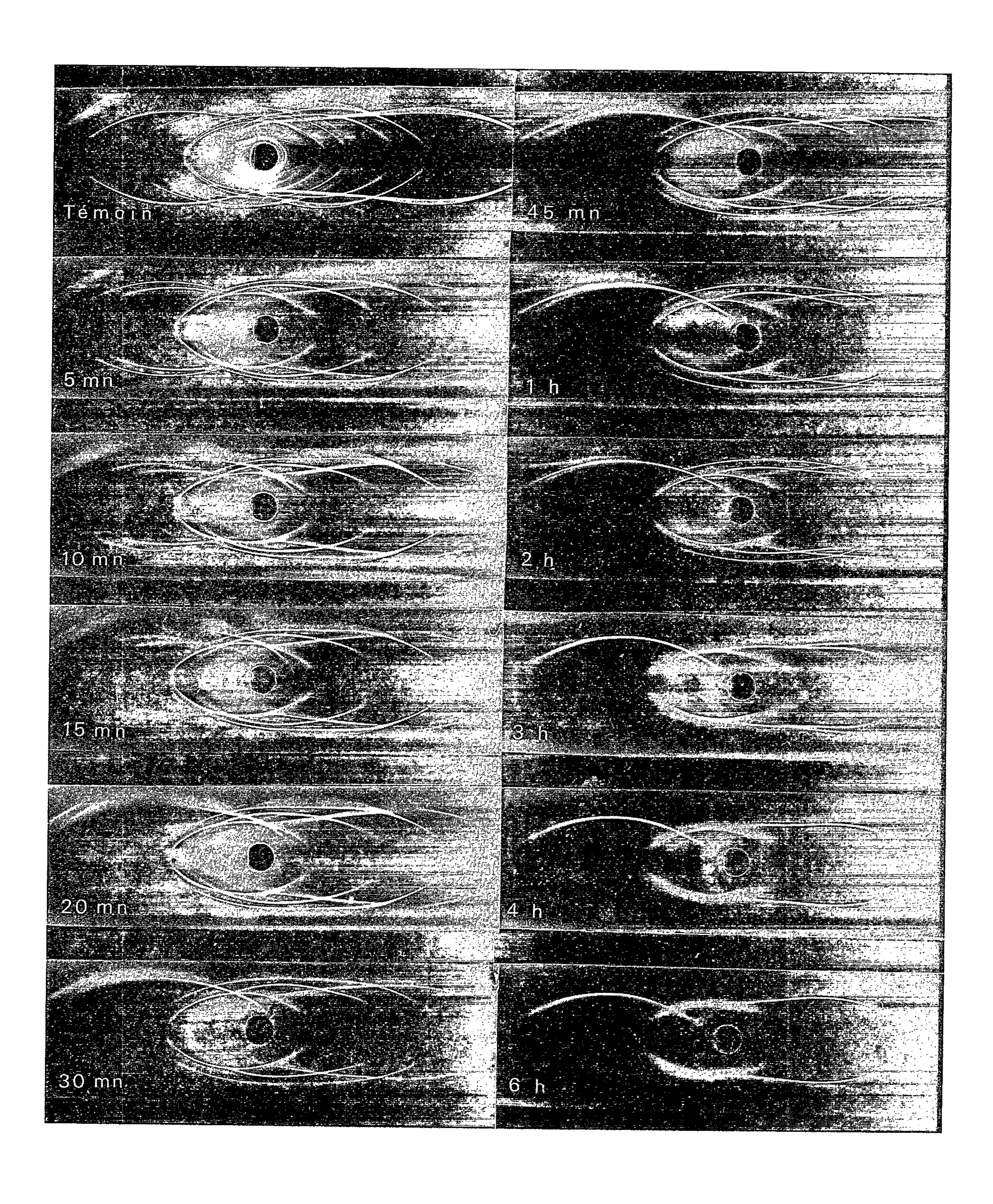
b. Propriétés immunologiques. — Observée grâce aux protéases pancréatiques, la résistance des motifs antigéniques, différente pour les lipoprotéines lentes et rapides, se retrouve également dans le cas de la pronase :

— les lipoprotéines rapides font partie des premières protéines sériques qui perdent la propriété d'être précipitées par leurs anticorps spécifiques (*Planche* I). La disparition de leur groupement déterminant, mise en évidence par les modifications des courbes de précipitation sélective en milieu liquide, est confirmée par le fait qu'il ne reste plus possible d'épuiser par absorption un immunsérum dirigé contre cette fraction. Cette destruction du motif antigénique paraît brutale, car ni l'immuno-électrophorèse, ni la double diffusion en gélose ne permettent de déceler l'existence de fragments ayant conservé un caractère antigénique de lipoprotéines rapides;

— les lipoprotéines lentes, nettement plus résistantes, conservent leurs propriétés antigéniques à un stade de protéolyse pourtant suffisamment

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Action de la pronase sur le sérum humain :
disparition progressive des propriétés immunologiques des lipoprotéines.
Immunsérums utilisés : gouttière supérieure : anti-humain total,
gouttière inférieure : le même épuisé par l'albumine humaine.


Témoin
5 mn
10 mn
15 mn
20 mn
30 mn
45 mn
1 h
2 h
3 h
4 h
6 h

avancé pour dénaturer la majorité des protéines du sérum (*Planche* I). L'immuno-électrophorèse indique que les lipoprotéines lentes, qui ont acquis une mobilité α_2, conservent leur intégrité antigénique.

3. C'est par l'apparition d'un taux élevé de lipides extractibles par l'éther, ainsi que par le changement de densité et de composition des lipoprotéines isolées par ultracentrifugation, que la pronase révèle jusqu'à quel stade avancé elle permet de conduire la protéolyse des lipoprotéines.

a. Éthérosolubilité des lipides. — L'agitation avec de l'éther de sérum préalablement soumis à l'action prolongée de la pronase permet d'extraire la presque totalité des lipides initialement liés aux protéines. Infime dans le cas du sérum non traité, le pourcentage de lipides rendu éthérosolubles augmente, en effet, proportionnellement à la durée de la protéolyse et peut même dépasser 95 %. La pronase se révèle donc dans ce sens plus efficace que les protéases pancréatiques qui ne libèrent au mieux que 70 % de la fraction lipidique. La composition des lipides extraits varie avec le temps : les glycérides, ainsi que le cholestérol, sous forme libre et estérifiée, prédominent dans les premiers stades, alors que les lipides phosphorés sont libérés plus tardivement.

b. Densité et composition des lipoprotéines. — Pour étudier la composition des lipoprotéines après action de la pronase, nous avons séparé les fractions lipoprotéiniques en fonction de leur densité, à l'aide d'une ultracentrifugeuse préparative. Les séparations sont effectuées successivement aux densités de 1,063, 1,019 et 1,006, utilisées habituellement pour ce fractionnement. Elles mettent en œuvre des accélérations de 100 000 g durant 24 h, temps nécessaire pour que tous les constituants de densité inférieure à celle du milieu se trouvent rassemblés à l'extrémité supérieure du tube d'ultracentrifugation et que les fractions de densité supérieure sédimentent vers le fond.

Les résultats des séparations mettent en évidence un changement dans la répartition des lipides entre les fractions légères et lourdes.

La fraction $d > 1,063$, qui renferme initialement 25 à 35 % des lipides totaux, sous forme de lipoprotéines de haute densité (HDL 2 et 3), s'appauvrit progressivement en lipides au point de ne plus renfermer que des traces. Ce phénomène n'est pas provoqué par une diminution du taux de lipides par hydrolyse, puisque les lipides disparus de la fraction lourde sont retrouvés en totalité dans la fraction légère $d < 1,063$. Il ne peut être expliqué que par une diminution de la densité des HDL.

Objectivée par une diminution de leur densité, la transformation précoce des lipoprotéines de haute densité, composées en majorité de lipoprotéines rapides, constitue une preuve supplémentaire de la grande sensibilité de ces constituants à l'action des protéases, sensibilité que nous avons déjà mise en évidence par l'étude des propriétés électrophorétiques et immunologiques.

....

Les lipoprotéines légères $d < 1{,}063$ présentent également une diminution de densité, qui se traduit par une augmentation de la teneur en lipides des fractions $d < 1{,}019$ et $d < 1{,}006$. Cette dernière, en particulier, pourtant presque inexistante dans le sérum témoin, finit par renfermer plus de 50 % des lipides totaux. L'étude de cette fraction très légère, permet de préciser quelques propriétés des lipoprotéines attaquées par la pronase.

Purifiée à nouveau par centrifugation en gradient de densité, cette fraction légère diffuse fortement la lumière. Elle renferme des lipides éthérosolubles constitués de cholestérol, sous forme libre et estérifiée, des glycérides et des lipides phosphorés, en proportions voisines de celles rencontrées dans le sérum. Il ne s'agit pas cependant, malgré le caractère lipidique prépondérant, de lipides vrais, car des protéines sont présentes en faibles quantités. Selon les préparations, le rapport protides/lipides varie de 3 à 10 %. Ce rapport, très inférieur à celui des lipoprotéines, initialement présentes dans le sérum, marque la diminution de l'importance de la copule protéique des lipoprotéines sous l'action de la pronase.

Toutefois, nous poursuivons l'étude de la composition de cette fraction légère $d < 1{,}006$. Il n'est pas exclu, *a priori*, que la diminution de la densité et du rapport protides/lipides puisse avoir pour origine la fixation, sur des lipoprotéines encore intactes, de lipides libérés par la destruction totale d'autres molécules lipoprotéiniques. Nous cherchons par suite à déterminer si les protéines décelées dans cette fraction représentent des résidus de protéolyse, résistant à l'action de la pronase, ou s'il s'agit, au contraire, de lipoprotéines intactes, dont la densité et le rapport protides/lipides sont abaissés par suite d'une surcharge lipidique.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) J. R. Canal et M. L. Girard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2306.
(2) M. Nomoto, Y. Narahashi et M. Murakami, *J. Biochemistry*, 48, 1960, p. 593.
(3) M. Nomoto, Y. Narahashi et M. Murakami, *J. Biochemistry*, 48, 1960, p. 906.

(*Chaire de Biochimie appliquée, Faculté de Pharmacie et Laboratoire Central de Biochimie, Hôpital Lariboisière*, 2, *rue Ambroise-Paré, Paris*, 10e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Un immunsérum neutralisant la prolactine humaine.* Note (*) de MM. **Jean-Lambert Pasteels**, **Claude Robyn** et **Pierre-Olivier Hubinont**, présentée par M. Robert Courrier.

Des cultures prolongées pendant plusieurs mois d'hypophyses de fœtus humains ont libéré une quantité de prolactine dont l'activité lactogénique, estimée sur le jabot de pigeon, est équivalente à celle de plusieurs dizaines de milligrammes de la préparation de prolactine ovine NIH-P-S-3. Les immunsérums obtenus à partir de ces milieux de culture en abaissent *in vivo* et *in vitro* l'activité lactogénique sur le jabot de pigeon. Les mêmes sérums neutralisent, d'autre part, la stimulation du jabot de pigeon provoquée par des extraits de sérum de femmes en lactation.

L'un de nous [(1) à (4)] a démontré que des hypophyses humaines, en culture de tissus, sécrétaient des quantités croissantes de prolactine, tandis qu'elles libéraient un taux de somatotrophine rapidement décroissant. Nous avons entrepris le présent travail pour vérifier si l'hormone sécrétée par l'hypophyse humaine en culture présente une parenté immunologique avec la prolactine mise en évidence dans le sérum de femme en lactation (5).

Techniques. — Huit hypophyses de fœtus humains ont été mises en culture, selon une méthode dérivée de celle que nous avons décrite précédemment (4). Pour pouvoir réaliser des cultures très prolongées, et recueillir la sécrétion de la totalité de chaque antéhypophyse, nous avons placé les explants dans des boîtes de Pétri, sur des éponges de cellulose, baignant dans un milieu liquide. Ce dernier, renouvelé deux fois par semaine, est constitué de milieu « 199 » (Difco), additionné de 10 % d'extrait d'embryon de poulet et de 10 % de sérum de cheval ou de lapin. La durée totale de la culture a varié, selon les cas, entre deux et neuf mois. A partir de la quatrième semaine de culture, nous avons recueilli la sécrétion des explants. Signalons qu'à ce moment, la libération de somatotrophine dans le milieu devient extrêmement faible [(2), (3), (4)].

Les milieux de culture collectés ont été dialysés contre l'eau distillée à + 4° pendant 36 h, puis lyophilisés. Les poudres ainsi obtenues ont directement été utilisées comme antigène. La dose totale injectée à chacun des deux lapins avait une activité lactogénique approximativement équivalente à celle de 15 mg de la préparation NIH-P-S-3 (prolactine ovine). Cette dose a été répartie en six ou sept injections sous-cutanées, à deux semaines d'intervalle. La préparation de l'antigène comprenait la mise en solution de la poudre dans du sérum physiologique (NaCl 9 ‰) et son incorporation dans un volume égal d'adjuvant de Freund complet (Difco). Les animaux ont été saignés huit jours après la dernière injection.

Pour mesurer l'activité lactogénique, soit des milieux de culture, soit de sérum humain, nous avons eu recours à l'injection locale au contact du jabot de pigeon, selon une modalité déjà décrite (4). Avant d'être

Expérience.	Source de la prolactine.	+ sérum témoin.		+ sérum neutralisant.		P.
		Nature du sérum.	Réponse du jabot de pigeon.	Nature du sérum.	Réponse du jabot de pigeon.	
A.......	Culture d'hypophyse	Sérum de lapins non immuns	31 mm ± 1,4 mm ($n=4$)	Antiprolactine I	25,75 mm ± 2,9 mm ($n=4$)	<0,01
				Antiprolactine II	26,25 mm ± 2,2 mm ($n=4$)	
B.......	Id.	Lapins immunisés contre le sérum de cheval	43,6 mm ± 1,7 mm ($n=5$)	Antiprolactine I	37 mm ± 0,7 mm ($n=5$)	<0,001
C.......	Id.	Id.	33 mm ± 1,1 mm ($n=5$)	Id.	26,4 mm ± 1,2 mm ($n=5$)	<0.001
D.......	Sérum provenant de 20 femmes en lactation	Id.	29,2 mm ± 0,7 mm ($n=5$)	Id.	0 ($n=5$)	Différence qualitative
E.......	Culture d'hypophyse	Id.	41,2 mm ± 0,6 mm ($n=6$)	Antiprolactine II	32,5 mm ± 1,3 mm ($n=6$)	<0,001
F.......	Id.	Sérum de lapins non immuns	31,3 mm ± 1,3 mm ($n=6$)	Antiprolactine I épuisé par sérum de cheval et extrait embryonnaire	25,2 mm ± 0,8 mm ($n=6$)	<0,001
G.......	Sérum provenant de 25 femmes en lactation	Id.	32,6 mm ± 1 mm ($n=5$)	Antiprolactine II	23,2 mm ± 1,2 mm ($n=5$)	<0,001

administrée aux pigeons, la prolactine a été extraite par la méthode proposée par Simkin ([3]). Toutefois, nous avons amélioré ce procédé en dissolvant l'extrait final, non dans NaOH N/20, comme pour la méthode originale, mais dans une solution saline (Tyrode) tamponnée à pH 7,6. Dans ces conditions, la prolactine se dissout facilement. Le précipité restant, susceptible de contrarier la mesure, est éliminé par centrifugation.

Résultats. — Nos diverses expériences de neutralisation sont résumées dans le tableau ci-joint. La réponse du jabot de pigeon y est exprimée en millimètres. Dans l'expérience A, nous avons eu recours à la neutralisation *in vivo* : pendant trois jours consécutifs, 2 ml de sérum de lapin immunisé (ou, comme contrôle, de sérum de lapin témoin), sont administrés par voie intramusculaire, d'un côté ou de l'autre du bréchet de chaque pigeon. Une demi-heure à 1 h plus tard, l'extrait de milieu de culture est injecté localement au contact du jabot. Dans de telles conditions, l'atténuation de la réaction du jabot est significative au seuil de probabilité 1 % (F = 7,85* pour 1/57 D. L.). L'homogénéité de la variance de toutes nos mesures a été vérifiée selon Thompson et Merrington [*voir* ([4])].

Dans les expériences suivantes, nous avons neutralisé l'activité lactogénique *in vitro*. Le milieu de culture, ou le sérum humain étudiés, sont répartis en deux fractions identiques. L'une est incubée en présence de sérum témoin (sérum de lapins non immuns ou immunisés contre le sérum de cheval); l'autre en présence de la même quantité (2,5 ml) de sérum de lapin antiprolactine. L'incubation est pratiquée 30 mn à 37°, puis 4 h à + 4°. Ensuite le précipité est éliminé par centrifugation à + 4°, et nous apprécions l'activité lactogénique après extraction selon Simkin. Nous avons observé chaque fois l'abaissement spécifique de l'activité lactogénique aux diverses concentrations de milieu de culture, par le sérum de chacun des deux lapins immunisés contre ces milieux (expériences B, C, E, F).

D'autre part, un de ces immunsérums a été épuisé de ses anticorps contre le sérum de cheval et l'extrait d'embryon de poulet. Dans ce but, il est incubé en présence de ces antigènes, puis les précipités formés sont éliminés. Nous avons vérifié que le surnageant ne réagit plus, aux tests d'immunodiffusion, avec le sérum de cheval et l'extrait embryonnaire. Cependant, le sérum épuisé neutralise encore l'activité lactogénique du milieu de culture (expérience F). Nous avons pu confirmer l'activité lactogénique du sérum de femmes en lactation prélevé entre le deuxième et le quatrième jours qui suivent la montée laiteuse du *post partum*. Nous avons ainsi éprouvé des mélanges de sérums recueillis l'un chez 20, l'autre chez 25 femmes en lactation. La dose totale injectée au contact d'un jabot provient de 3 ml de sérum. Là aussi l'immunsérum neutralise l'activité de la prolactine de femme en lactation (expériences D et G). Par contre, nous n'avons décelé aucune activité lactogénique en pratiquant les extractions à partir de sérums d'enfants.

Discussion. — On sait que l'existence même de la prolactine, dans l'espèce humaine, demeure encore discutée [(6) à (9)]. Certes, à ce stade préliminaire de nos expériences immunologiques, nous ne pouvons affirmer que nos sérums antiprolactine, même épuisés de leurs anticorps contre le sérum de cheval et l'extrait embryonnaire, soient spécifiques de la prolactine. Cependant, soulignons le fait que la sécrétion de l'hypophyse *in vitro* représente une source de prolactine particulièrement intéressante car les autres fonctions antéhypophysaires, faute de stimulation hypothalamique, sont profondément déprimées (4). Le fait que le sérum de lapins immunisés contre cette sécrétion neutralise également l'activité lactogénique du sérum de femmes en lactation nous paraît donc un argument de poids en faveur de la nature spécifique de la prolactine humaine, et de son rôle physiologique au cours du *post partum*.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4083.
(2) J.-L. Pasteels, H. Brauman et J. Brauman, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2031.
(3) H. Brauman, J. Brauman et J.-L. Pasteels, *Nature*, 202, 1964, p. 1116.
(4) J.-L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439.
(5) B. Simkin et D. Goodart, *J. Clin. Endocr. Metabol.*, 20, 1960, p. 1095.
(6) A. Chadwick, S. J. Folley et C. A. Gemzell, *Lancet*, 2, 1961, p. 241.
(7) K. A. Ferguson et A. L. Wallace, *Nature*, 190, 1961, p. 632.
(8) T. Hayashida et B. W. Grunbaum, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 734.
(9) I. A. Forsyth, S. J. Folley et A. Chadwick, *J. Endocrin.*, 31, 1965, p. 115.

(Laboratoires d'Histologie et d'Immunologie, Université libre de Bruxelles, Faculté de Médecine, 97, rue aux Laines, Bruxelles.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 AVRIL 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la Cérémonie organisée par le Recteur et le Sénat de la **BERGAKADEMIE FREIBERG** qui aura lieu du 9 au 14 novembre 1965, à l'occasion du deuxième Centenaire de cette Compagnie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **GASTON JULIA**, le Tome IV des *Œuvres de Camille Jordan*, publiées avec la collaboration de MM. RENÉ GARNIER et JEAN DIEUDONNÉ. Il signale la présence dans ce volume, d'un portrait de Camille Jordan, âgé de 20 ans, par le peintre Puvis de Chavannes, dont il n'a eu connaissance que récemment. Il rappelle à cette occasion diverses anecdoctes, concernant la carrière de Jordan, notamment au sujet de son professorat à l'École Polytechnique.

— par M. **GEORGES DARRIEUS** : *Principes d'une monnaie rationnelle non dirigée*;

J'ai l'honneur de remettre, sur le Bureau de l'Académie, une étude parue récemment, (avec d'autres, notamment une de M. Jacques Rueff) dans les *Cahiers du Séminaire d'Économétrie* que dirige notre Confrère de l'Académie des Sciences morales et politiques René Roy.

Il s'agit d'un sujet, la Monnaie, auquel l'actualité prête un certain renouveau et qui, bien qu'il sorte du domaine habituel de nos travaux, a cependant été abordé ici-même à diverses reprises, en particulier par deux de nos anciens Présidents, Charles Lallemand et Albert Caquot, dans leurs discours inauguraux.

Le présent Mémoire, écrit, il y a déjà longtemps, doit d'être enfin publié à l'attention qu'avait bien voulu lui accorder dans une importante étude

sur l'Apport des Ingénieurs français aux Sciences économiques, M. François Divisia, bientôt suivi par M. René Roy.

L'objet en est l'étude d'une forme rationnelle de plurimétallisme, qui, échappant aux critiques de détail, d'ailleurs en pratique plus ou moins fondées, auxquelles donne lieu le système de l'étalon-or, en retient cependant les avantages longuement éprouvés, tout en réalisant une meilleure approximation de la mesure, qu'en l'appliquant à la notion de valeur, l'Économie politique, pour mériter le nom de science suivant la célèbre injonction de lord Kelvin, doit conserver le droit et le souci de poursuivre.

Je souhaite vivement que cet essai contribue à faire reconnaître, notamment et naturellement par les scientifiques que nous représentons, que la Monnaie, loin d'être ce facteur politique, flou, parfois trouble et inquiétant, d'action sur l'Économie, auquel tend à la réduire une opinion soit aveugle, soit intéressée, est avant tout une grandeur mesurable, dont l'unité, base du crédit et de la confiance ne serait-ce que parce qu'elle touche encore plus le commun des hommes — doit être l'objet d'au moins autant d'égards et de garanties que le mètre, le kilogramme et l'ampère.

— par M. **Selman A. Waksmann** : *The brilliant and tragic life of W. M. W. Haffkine bacteriologist.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie** : *Les vérifications expérimentales de la relativité générale*, par Marie-Antoinette Tonnelat;

— par M. **Robert Courrier** : *Histophysiologie des phénomènes sécrétoires*, par Jacques Benoît, F. Haguenau, M. Herlant, H. Firket, C. Vendrely, M. Gabe, E. Reale, B. Droz, J. Racadot, G. Mayer et M. Klein; *Histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire*, par Jacques Benoît.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Euratom. *Preparation and Bio-Medical application of labeled Molecules*;

2° *Lexique stratigraphique international.* Vol. III : *Asie*, fasc. I, II, et 10 cl.; Vol. VIII : *Termes stratigraphiques majeurs*;

3° *Recherches spectrographiques sur les Organomagnésiens vinyliques* et *Étude par résonance magnétique nucléaire et absorption infrarouge de bromures vinyliques purs et en solution*, par Gérard J. Martin et Maryvonne L. Martin (Développement de deux Notes parues dans les *Comptes rendus*) (1);

(1) t. 256, 1963, p. 5099, séance du 10 juin 1963 et t. 257, 1963, p. 1048, séance du 29 juillet 1963.

4° *Studies on biogenic amines and reserpine induced block of the diuretic action of hydrochlorothiazide and theophylline in the chicken*, by ERLAND SANNER (Thèse, Uppsala);

5° *Estimates of harmonic measures*, by KERSTI HALISTE (Thèse, Uppsala);

6° *Invariant sets under iteration of rational functions*, by HANS BROLIN (Thèse, Uppsala);

7° *Different Bands for different Spins a study of the alternant molecular orbital method as applied to crystal*, by JEAN-LOUIS CALAIS (Thèse, Uppsala);

8° *Annales de l'Observatoire astronomique d'Alger*, tome 1, fasc. 9, publiées par LOUIS ARBEY;

9° *Contribution à l'étude du bilan du rayonnement total et de ses composantes en région équatoriale africaine*, par G.-L. DUPRIEZ;

10° Une série de tirages à part des travaux exécutés au Laboratoire de biochimie de l'Université de Liège par M. MARCEL FLORKIN et ses Collaborateurs : MM. J. FRANSSEN et CH. JEUNIAUX, G. DANDRIFOSSE et E. SCHOFFENIELS, A. PETITPAS-DEWANDRE et W. G. VERLY, P. WINS, CH. GRÉGOIRE.

11° Academiei Republicii Populare Romîne. *Lecons de géométrie différentielle*, Vol. III, par G. VRANCEANU;

12° Id. *Secretia și motilitatea Stomacului*, par PETRU GROZA;

13° Id. *Calcul economic*, par MANEA MANESCU;

14° Id. *Fundamentele naturalistice și metodologice ale tipologiei și cartării stationale forestiere*, par CONST. D. CHIRITA, V. TUFESCU, AL. BELDIE, G. CEUCA, P. HARING, V. STANESCU, G. TOMA, AURORA TOMESCU, I. VLAD;

15° Id. *Istoria pescuitului și a Pisciculturii in Romînia*, par CONSTANTIN C. GIURESCU;

16° Id. *Chimia lemnului din R. P. R.*, par CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAS, AGATA CERNATESCU-ASANDEI;

17° Id. *Fizico-chimia proceselor fotografice*, par MARIETA NICOLAE.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **LOUIS GALLIEN**, élu membre de la Section de Zoologie le 15 février 1965 en remplacement de M. *Louis Fage*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 8 avril 1965, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Genève, le 11 avril 1965, de M. **Émile Briner**, Correspondant pour la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. Georges Champetier.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

Un Rapport est déposé par M. **Jacques Butterlin**, Directeur de l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud, délégué par l'Académie au **IVe Congrès de géologie des Caraïbes**, sur les travaux de ce Congrès.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 mn.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

TOPOLOGIE. — *Sur la « raréfaction relative maximum » d'un ensemble de mesure nulle.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet**, Membre de l'Académie.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons reproduit inexactement par erreur une formule de Borel. Nous rappelons ici celle-ci pour la modifier et en tirer des conclusions différentes.

Introduction. — Soit E un ensemble linéaire de mesure nulle dense nulle part, situé sur le segment 0, 1 et comprenant les points 0 et 1.

Soit $A_1, A_2, \ldots$ la suite des intervalles d'exclusion de E, rangés par ordre de longueurs non croissantes

$$a_1 \geqq a_2 \geqq \ldots.$$

Soit B_n le plus petit des segments qui restent sur 0, 1 quand on a enlevé $A_1, \ldots, A_n$.

A la page 301 de son livre ([2]), Borel pose

$$r_n = \frac{b_n}{a_n + b_n}$$

(et non $r_n = a_n/(a_n + b_n)$, comme je l'avais écrit par erreur dans ma Note précédente). Et il appelle « raréfaction relative minimum » le « plus grand nombre inférieur à tous les r_n », qu'il vaut mieux appeler la borne inférieure des r_n.

Si, par exemple, E se réduit aux deux points 0, 1, on aura $a_1 = 1$, $b_1 = 0$, d'où $r_1 = 0$, alors qu'intuitivement, c'est le cas où E a la raréfaction la plus grande. Puisque

$$0 \leqq \left\{ \begin{matrix} r_n \\ 1 - r_n \end{matrix} \right\} \leqq 1,$$

nous proposons de mesurer plutôt la raréfaction de E par $R_n = 1 - r_n$, c'est-à-dire

$$R_n = \frac{a_n}{a_n + b_n}.$$

C'est précisément la formule adoptée par erreur, comme due à Borel, dans notre Note précédente ([1]). Mais, naturellement, c'est la borne *supérieure* (et non inférieure comme dans la Note précédente) que nous étudierons sous la notation R et sous le nom de raréfaction relative *maximum*.

Il résulte de ces changements que, sans qu'il y ait à signaler une inexactitude dans les démonstrations de notre Note précédente, il y a lieu de n'en plus tenir compte et *de la considérer comme remplacée par la Note actuelle* ([3]).

Cas de la raréfaction maximum égale à l'unité. — Généralisant une remarque précédente, on voit que si E est formé d'un nombre fini $p+2$ de points (dont les points 0 et 1, d'où $p \geq 0$), on a $b_{p+1}=0$, d'où $R_{p+1}=1$ et, par suite, $R=1$.

On *peut* même avoir $R=1$ quand le nombre de points de E est *infini*. C'est, par exemple, ce qui a lieu quand A_1, A_2, ... se succèdent, bout à bout, à partir de 0 et que

$$a_n = \frac{n}{n!}\left(=\frac{1}{n!}-\frac{1}{(n+1)!}\right).$$

Nous allons citer d'autres exemples où, au contraire, $R<1$.

Autres exemples. — Dans notre mémoire en impression ([3]), nous prouvons que la « raréfaction relative maximum » de E est égale à $1/2$:

— pour l'ensemble ternaire de Cantor et pour l'ensemble G pour lequel $a_n = 1/n - 1/(n+1)$, les A_n étant placés bout à bout à partir de 0.

D'autre part, soient E, F deux ensembles pour lesquels $a_n = 1/2^n$. Mais les intervalles d'exclusion A_n correspondants sont rangés :

— pour E : bout à bout à partir de 0;

— pour F : alternativement à gauche et à droite de $1/2$.

Nous démontrons dans le même mémoire que :

— pour E : $R=1/2$;

— pour F : $R=3/4$.

Ce qui montre qu'en général R *ne dépend pas seulement* de la suite des *longueurs* a_n des intervalles d'exclusion, mais aussi de *leur situation* sur le segment 0, 1.

Nous renvoyons au mémoire déjà cité pour l'étude de la « raréfaction logarithmique » et des fonctions « modérément discontinues », deux notions dues aussi à Émile Borel.

(*) Séance du 21 avril 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4239.

([2]) E. Borel, *Éléments de la théorie des ensembles*, Albin Michel, Paris, 1949.

([3]) La Note actuelle est développée dans un Mémoire en impression : M. Fréchet et Z. Moszner, *Sur deux « raréfactions numériques définies par Émile Borel »* (*Ann. Éc. Norm. Sup.*).

(2, *rue Émile-Faguet, Paris*, 14e.)

ALGÈBRE. — *Solution d'un problème universel relatif aux modules projectifs de type fini.* Note (*) de Mme **Michèle Raynaud**, présentée par M. René Garnier.

Tous les anneaux considérés sont commutatifs et unitaires. Soit n un entier, $n > 0$; on considère les couples formés d'un anneau A et d'un endomorphisme idempotent e de A^n (la donnée de e est équivalente à celle d'une suite exacte : $0 \to P' \to A^n \to P \to 0$, avec P projectif).

1. Construction d'un couple (A, e) universel. — Considérons l'anneau : $A = Z[X_{ij}]_{\mathfrak{a}}$, quotient d'un anneau de polynomes sur Z à n^2 variables $X_{ij} (l \leq i \leq n, l \leq j \leq n)$ par l'idéal engendré par les relations :

$$\sum_{j=0}^{n} X_{ij} X_{jk} = X_{ik} \qquad (1 \leq i, k \leq n)$$

qui expriment que la matrice $M = (x_{ij})$ est idempotente, x_{ij} désignant l'image canonique de X_{ij} dans A. Soit e l'endomorphisme de A^n défini par M et $P = \operatorname{Im} e$. La proposition suivante montre que le couple (A, e) est solution d'un problème universel.

Proposition 1. — *Soient* A' *un anneau,* e' *un endomorphisme idempotent de* A'^n; *il existe un morphisme unique* $f : A \to A'$, *tel que le diagramme suivant soit commutatif :*

$$\begin{array}{ccc} A^n & \xrightarrow{f^n} & A'^n \\ {\scriptstyle e}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle e'} \\ A^n & \xrightarrow{f^n} & A'^n \end{array}$$

Il en résulte que si $P' = \operatorname{Im} e'$, $P' = P \otimes_A A'$, A' *étant considéré comme* A-*module par l'application* f.

La démonstration de la proposition est immédiate.

On va voir qu'en fait A est un produit direct d'anneaux A_r, $0 \leq r \leq n$, A_r étant universel pour les couples formés d'un anneau A' et d'un endomorphisme idempotent de A'^n de rang déterminé r.

Proposition 2. — A *est produit direct d'anneaux :* $A = \prod_{r=0}^{n} A_r$.

Soit en effet, $\Omega = \operatorname{Spec} A$ et $\Omega_r = \{ z \in \Omega / rg(P_z) = r \}$, $0 \leq r \leq n$, $rg(P_z)$ désignant la dimension de P_z, espace vectoriel sur le corps résiduel du point z, obtenu par réduction de P. (De même M_z désignera la matrice obtenue par réduction de M). Il suffit de montrer que les Ω_r sont à la fois ouverts et fermés, ce qui résulte du lemme suivant :

Lemme 1. — *Soient* A *un anneau intègre,* e *un endomorphisme idempotent de* A^n, $p(X)$ [*resp.* $p'(X)$] *le polynome caractéristique de* e (*resp.* $1 - e$) :

$$p(X) = X^n + a_{n-1} X^{n-1} + \ldots + a_0,$$
$$p'(X) = X^n + a'_{n-1} X^{n-1} + \ldots + a'_0,$$

les propositions suivantes sont équivalentes :

1° *e est de rang r;*

2° $a_0 = \ldots = a_{n-r-1} = 0$, $a_{n-r} \neq 0$;

3° $a'_0 = \ldots = a'_{r-1} = 0$, $a'_r \neq 0$;

4° $a_0 = \ldots = a_{n-r-1} = 0$, $a'_0 = \ldots = a'_{r-1} = 0$.

On est immédiatement ramené au cas où A est un corps algébriquement clos et le lemme résulte alors du fait que si $P' = \operatorname{Ker} e$, $P = \operatorname{Ker}(1-e)$, on a

$$\dim P' = n - r \iff p(X) \text{ admet la racine zéro à l'ordre } n-r,$$
$$\dim P = r \iff p'(X) \text{ admet la racine zéro à l'ordre } r.$$

Soient $p_r : A \to A_r$ la projection canonique, e_r l'endomorphisme idempotent de A_r^n obtenu à partir de e par changement de base et $P_r = P \otimes_A A_r$, P_r est un A_r-module de rang r et l'on a : $P = \coprod_{r=0}^{n} P_r$.

Proposition 3. — *Soient* A' *un anneau,* e' *un endomorphisme idempotent de* A'^n *de rang r; alors, il existe un morphisme unique* $f : A_r \to A'$, *tel que le diagramme suivant soit commutatif :*

$$\begin{array}{ccc} A_n^r & \xrightarrow{f^n} & A'^n \\ {\scriptstyle e_r}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle e'} \\ A_r^n & \xrightarrow{f^n} & A'^n \end{array}$$

et par suite, $P' = \operatorname{Im} e' = P_r \otimes_{A_r} A'$.

L'application de la proposition 1 définit un morphisme $g : A \to A'$ et f s'obtient nécessairement à partir de g par factorisation à travers A_r. Cette factorisation est possible car pour tout idéal premier $\mathfrak{p}$ de A', e' étant de rang r, on a $g^{-1}(\mathfrak{p}) \in \Omega_r$, d'où $[g(A_i)\, A']_{\mathfrak{p}} = 0$ si $i \neq r$ et par suite $g(A_i) = 0$.

2. Propriétés des anneaux A_r. — On désigne encore par x_{ij} l'image canonique de x_{ij} dans A_r. Remarquons :

1° On a des isomorphismes de A_r dans A_{n-r} obtenus en envoyant x_{ij} sur $\delta_{ij} - x_{ij}$ (ce qui revient à échanger e et $1-e$).

2° $A_0 = A_n = Z$. En effet, $A_0 = A_\Delta$ où $\Delta' = \det(I - (x_{ij}))$ et l'équation matricielle : $(x_{ij})(I - (x_{ij})) = 0$, équivaut dans A_0 à $x_{ij} = 0$, quels que soient i et j.

Dans la suite, on suppose r fixé, $0 < n - r \leq r < n$.

Théorème. — *L'anneau* A_r *est intègre et régulier.*

On remarque que, si $g \in GL(n, Z)$, $g^{-1} e_r g$ est encore un endomorphisme idempotent de rang r; d'après la propriété universelle de A_r, il lui correspond un morphisme $f : A_r \to A_r$; il est clair qu'on définit ainsi une opération de $GL(n, Z)$ dans A_r, donc dans le schéma Spec A_r. Si gz désigne le transformé du point $z \in \Omega_r$, on a

$$g^{-1} M_z g = M_{gz} \qquad [M = (x_{ij}) \text{ matrice de } e_r].$$

Soit Δ le mineur d'ordre r obtenu en supprimant les $n-r$ dernières lignes et les $n-r$ dernières colonnes de M et $U = \{z \in \Omega_r / \Delta(z) \neq 0\}$. Si $(\Delta_\iota)_{\iota \in I}$ désigne, de même, l'ensemble des mineurs « diagonaux » distincts (mineurs obtenus en supprimant $n-r$ lignes et les $n-r$ colonnes de mêmes indices), et si g est une matrice de permutation, il existe $i \in I$, tel qu'on ait :

$$gU = \{z \in \Omega_r / \Delta_i(z) \neq 0\}.$$

Reprenant les notations du lemme 1, $z \in \Omega_r \Rightarrow a_{n-r}(z) \neq 0$; or : $a_{n-r}(z) = (-1)^{n-r} \sum_{\iota \in I} \Delta_\iota(z)$; ceci montre que quand g parcourt l'ensemble des matrices de permutation, la réunion des gU recouvre Ω_r. D'autre part, on voit facilement que $U \cap gU \neq \emptyset$.

Il suffira donc pour démontrer le théorème de prouver que $\Gamma(U, \tilde{A}_r)$ est intègre et régulier, $\Gamma(U, \tilde{A}_r)$ désignant l'anneau des sections du faisceau structural $\tilde{A}_r$ de Spec A_r au-dessus de U.

On va montrer que :

1° Il existe un ouvert $V \subset U$, tel que $\Gamma(V, \tilde{A}_r)$ soit un localisé d'un anneau de polynomes sur Z.

2° V étant ainsi choisi, il existe un nombre fini d'éléments $g_\alpha \in GL(n, Z)$ telle que $\bigcup_\alpha g_\alpha V = U$ et que $\bigcup_\alpha g_\alpha V$ soit irréductible.

Nous aurons alors achevé la démonstration du théorème.

Démonstration de 1. — On résout les équations :

$$M(M - I) = 0. \tag{1}$$

Soit $U' = \{z \in \Omega_r \mid \Delta'(z) \neq 0\}$ où Δ' est le mineur obtenu en supprimant les r premières lignes et les r premières colonnes de M — I. Il résulte du lemme facile suivant que $U = U'$.

LEMME 2. — *Soient k un corps, e un endomorphisme idempotent de rang r de k^n, $e_1, \ldots, e_n$, la base canonique de k^n, V_1 (resp. V_2) le sous-espace vectoriel de k^n engendré par $e_1, \ldots, e_r$ (resp. $e_{r+1}, \ldots, e_n$), i_1 et i_2 les injections; $i_1 : V_1 \to k^n$, $i_2 : V_2 \to k^n$ et j_1 et j_2 les projections $j_1 : k^n \to V_1$, $j_2 : k^n \to V_2$, définies par les formules :*

$$j_1(e_i) = e_i, \quad j_2(e_i) = 0 \qquad \text{pour} \quad 1 \leq i \leq r.$$
$$j_1(e_i) = 0, \quad j_2(e_i) = e_i \qquad \text{pour} \quad r < i \leq n.$$

Alors, $j_1 e i_1$ est un isomorphisme si et seulement si $j_2(I - e) i_2$ est un isomorphisme.

Écrivons alors la matrice M sous la forme :

$$M = \left(\begin{array}{c|c} N & P \\ \hline Q & R \end{array}\right)$$

où N a r lignes et r colonnes.

Il résulte du lemme 2 que dans $\Gamma(U, \tilde{A}_r)$, Δ et Δ' sont inversibles et par suite :

$$(1) \qquad \Leftrightarrow \begin{pmatrix} N^{-1} & o \\ o & I \end{pmatrix} M(M-I) \begin{pmatrix} I & o \\ o & (R-I)^{-1} \end{pmatrix} = o,$$

relations qui peuvent s'écrire sous la forme

$$(2) \qquad N - I = P(R-I)^{-1}Q,$$

$$(3) \qquad QP + R(R-I) = o.$$

Les relations (2) permettent d'exprimer les éléments de N en fonction de ceux qui figurent dans P, Q, R.

Soit alors δ l'un des mineurs d'ordre $n-r$ de $Q (n-r \leqq r)$ et $V = \{z \in U \mid \delta(z) \neq o\}$. Dans $\Gamma(V, \tilde{A}_r)$, les relations (3) permettent d'exprimer les éléments de δ au moyen de P, R et des éléments de Q qui n'appartiennent pas à δ. Il est clair que $\Gamma(V, \tilde{A}_r)$ est alors un localisé d'un anneau de polynomes, ce qui démontre 1.

Démonstration de 2. — Considérons les produits g_β, de matrices de transposition (il suffit même de considérer les éléments g_β tels que $g_\beta^{-1} M g_\beta$ se déduise de M en échangeant deux lignes d'indices $\leqq r$ et les deux colonnes de même indice). Alors, $W = \bigcup_\beta g_\beta V = \{z \in U \mid rg\, Q(z) = n-r\}$ et l'on montre que W est irréductible.

Ceci étant, montrons que U est contenu dans la réunion des $g_\gamma W$, où g_γ parcourt l'ensemble des produits des matrices de la forme $I \pm e_{ij}$ (où e_{ij} désigne la matrice dont tous les coefficients sont nuls sauf celui de la $i^{\text{ième}}$ ligne et de la $j^{\text{ième}}$ colonne qui vaut 1). En effet, si $z \in U$ est tel que $rg\, Q(z) = r'$ $o \leqq r' < n-r$, on peut trouver un élément g_γ du type précédent, tel que $M_{g_\gamma z} = g_\gamma^{-1} M_z g_\gamma$ vérifie avec des notations évidentes :

$$\Delta(M_{g_\gamma z}) \neq o, \qquad rg\, Q(z) > r'.$$

Soit $W_p = \{z \in U \mid rg\, Q(z) \geqq p\}$ $o \leqq p \leqq n-r$. On voit par récurrence décroissante sur p que $W_0 = U \subset \bigcup_\gamma g_\gamma W$ et que W_0 est irréductible.

Remarque. — Pour $o < r < n$, l'anneau A_r n'est pas factoriel. En effet la puissance extérieure $\bigwedge^r P_r$ s'identifie à un idéal divisoriel de A_r qui d'après la propriété universelle de P_r n'est pas principal (noter qu'il existe un module projectif Q de rang r sur un anneau convenable tel que $\bigwedge^r Q$ ne soit pas libre, Q pouvant être engendré par n éléments.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(18, *rue Berthollet, Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une remarque sur un théorème de Hardy-Littlewood et son application à l'équiconvergence des procédés de Cesàro et Riesz.* Note (*) de M. **Shimshon Zimering**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On envisage un théorème de Hardy-Littlewood et l'on démontre que sa condition est « la meilleure possible » (théorème 1). Le théorème 1 s'applique au problème d'équiconvergence des procédés de Cesàro et Riesz.

Soit $\sum u_k$ une série à termes complexes ayant la somme partielle

$$s_n = \sum_{k=0}^{n} u_k,$$

et

$$C_r(s_n) = \frac{\sum_{k=0}^{n} \binom{n-k+r}{n-k} u_k}{\binom{n+r}{n}}, \qquad R_x^r\{s_n\} = \frac{\sum_{k \leq x} (x-k)^r u_k}{x^r},$$

$$R_r(s_n) = R_{[x]}^r\{s_n\},$$

les procédés de sommation de Cesàro, Riesz continu et discret d'ordre réel $r > 0$. On dit que deux de ces procédés sont équiconvergents [(1), p. 97] pour une classe de suites $\{s_n\}$ si

$$(1) \qquad \lim_{n=\infty} [C_r(s_n) - R_r(s_n)] = 0,$$

ou si

$$(2) \qquad \lim_{x=\infty} [C_{[x]}^r\{s_n\} - R_x^r\{s_n\}] = 0,$$

ou si

$$(3) \qquad \lim_{x=\infty} [R_x^r\{s_n\} - R_{[x]}^r\{s_n\}] = 0.$$

On montre que dans le théorème de G. H. Hardy et J. E. Littlewood (2), disant qu'une suite $\{u_n\}$ bornée et sommable Cesàro d'ordre 1 est sommable Cesàro de tout ordre $r > 0$, on ne peut pas remplacer la condition $u_n = O(1)$ par une condition plus faible de la forme $u_n = O(f_n)$ avec $f_n \to \infty$, $n \to \infty$, quelque lente que soit la croissance de f_n. Pour démontrer cela, on remarque d'abord qu'en vertu d'un théorème de M. Riesz (3) disant que $C_{r-1}(s_n)$ et $R_{r-1}(s_n)$ sont équivalents pour $1 > r > 0$, on a

$$\lim_{n=\infty} C_r(u_n) = 0 \iff \lim_{n=\infty} \left\{ \frac{R_{r-1}(s_n)}{n} \right\} = 0, \qquad (1 > r > 0).$$

Par conséquent, il suffit de démontrer le

THÉORÈME 1. — *Soit* $f(x) \to \infty$, $x \to \infty$ *et* $1 > r > 0$.

Alors il existe une suite $\{u_n\}$ *qui jouit des propriétés*

$$(4) \qquad f(n) > |u_n| \to \infty, \qquad n \to \infty,$$

$$s_n = o(n) \text{ et } \limsup_{n=\infty} \left(\frac{1}{n} |R_{r-1}(s_n)| \right) > 0.$$

Pour démontrer ce théorème, on établit d'abord le

LEMME 1. — *Soit* $f(x)$ *une fonction continue pour* $x \geq 0$ *et telle que*

$$f(x) \to \infty, \qquad x \to \infty.$$

Il existe alors une fonction $\varkappa(x)$ *qui possède sa deuxième dérivée, notée* $\varkappa''(x)$ *et telle que*

$$(5) \qquad \varkappa''(x) \leq 0, \quad \forall x \geq 0,$$

$$(6) \qquad \varkappa(x) \to \infty \quad \text{et} \quad \varkappa(x) = O(f(x)), \qquad x \to \infty.$$

Démonstration du théorème 1. — Posons

$$\Lambda(x) = \text{Min}(ln\,\varkappa(x),\ ln\,ln\,ln\,x),$$

où $\varkappa(x)$ est une fonction qui satisfait (5) et (6). Pour la suite

$$u_n^* = (-1)^{[\Lambda(n)\,ln\,n]} \Lambda^r(n), \qquad (1 > r > 0),$$

qui jouit de la propriété (4), on obtient

$$s_n^* = O\left(\frac{n}{\Lambda(n)^{1-r}}\right) \quad \text{et} \quad \limsup_{n=\infty} \left(\frac{|R_{r-1}(s_n^*)|}{n}\right) = \frac{2-2^r}{r};$$

ce qui démontre le théorème 1.

D'un théorème de S. Zimering [(4), th. 2], disant que

$$(1) \iff (2) \iff (3) \iff \lim_{n=\infty} C_r(u_n) = 0$$

et du théorème mentionné de Hardy et Littlewood, il découle qu'une condition suffisante pour l'équiconvergence des procédés de Cesàro, Riesz continu et discret de tout ordre $r > 0$ est donnée par

$$(7) \qquad u_n = O(1) \quad \text{et} \quad s_n = o(n).$$

c'est-à-dire

$$(7) \Rightarrow (1),\ (2) \text{ et } (3).$$

Le théorème 1 montre qu'en (7), la condition $u_n = O(1)$ ne peut être remplacée par une condition plus faible de la forme $u_n = O(f_n)$ avec $f_n \to \infty$, $n \to \infty$, quelque lente que soit la croissance de f_n.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) R. G. COOKE, *Infinite matrices and sequences spaces*, Macmillan, 1950.
(2) G. H. HARDY et J. E. LITTLEWOOD, *Proc. Math. Soc. Lond.*, 11, 1913, p. 411-478.
(3) M. RIESZ, *Proc. Math. Soc. Lond.*, 22, 1924, p. 412-419.
(4) S. ZIMERING, *Publ. Inst. Math., Belgrade*, 1, 1961, p. 83-91.

(*Institut Battelle, 7, route de Drize, Genève, Suisse.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problème de régularité universelle.*
Note (*) de M. **Chin-Cheng Chou**, présentée par M. Jean Leray.

On montre que si une distribution $T \in \mathcal{D}'$ appartient au domaine de définition d'une famille convenable d'opérateurs de convolution, elle est analytique; on en déduit en particulier que si un opérateur différentiel à coefficients constants est hypoelliptique pour des classes suffisamment vastes de distributions non quasi analytique, il est au fait elliptique-analytique.

1. Notations et définitions. — On note (p) pour $(p_1, \ldots, p_N)$, $|p| = p_1 + \ldots + p_n$; l, m des entiers,

$$x = (x_1, \ldots, x_N) \in \mathbf{R}_N, \qquad D^{(q)} = \frac{\partial x_1^{q_1} \ldots \partial x_n^{q_n}}{\partial^{|q|}} \qquad \text{et} \qquad (q)! = q_1! \ldots q_n!.$$

On note par $\mathcal{M}$ l'ensemble des suites $0 < M_{(p)} < +\infty$ satisfaisant à : 1° Log $M_{(p)}$ est une fonction convexe de (p) ; 2° $M_m = \inf_{|p|=m} M_{(p)}$ vérifie $\sum_{m=0}^{\infty} M_m/M_{m+1} < +\infty$; 3° il existe des constantes A et h telles que

$$M_{(p)} M_{(q)} \leq A h^{|p|+|q|} M_{(p+q)} \quad \text{pour tout } (p) \text{ et } (q)$$

et

$$M_{(q)} \leq A h^{|p|} M_{(p)} \quad \text{pour } |p| + 1 = |q|.$$

On note $\mathcal{E}(M_{(p)})$ pour l'ensemble des fonctions C^∞, telles que sur tout compact $K \subset \mathbf{R}^N$, il existe des constantes B et k vérifiant

$$\sup_{x \in K} |D^{(p)} f(x)| \leq B k^{|p|} M_{(p)} \quad \text{pour tout } (p).$$

L'espace $\mathcal{E}(M_{(p)})$ est alors stable par multiplication et par dérivation et il contient des fonctions à support arbitrairement petit. Notant $\mathcal{D}(M_{(p)}) = \mathcal{E}(M_{(p)}) \cap \mathcal{D}$, on sait (2) que pour qu'une série $\sum_{(p)} D^{(p)} \mu_{(p)}$, où $\mu_{(p)}$ sont des mesures, converge dans $\mathcal{D}'(M_{(p)})$ il suffit que

$$\sum_{(p)} h^{|p|} M_{(p)} \int_K d|\mu_{(p)}| < +\infty \quad \text{pour tout } h > 0$$

et tout K compact

On note $P_M(D) = \sum_{(p)} D^{(p)}/M_{(p)}$, on dira par définition que $T \in \mathcal{D}'$ (l'espace de M. L. Schwartz) appartient au domaine de P_M, noté $D(P_M)$, si pour tout $\varphi \in \mathcal{D}$, on a

$$\sum_{(p)} \frac{|\langle D^{(p)} T, \varphi \rangle|}{M_{(p)}} < +\infty \quad (\text{i. e. } P_M T \in \mathcal{D}').$$

2. Une caractérisation des fonctions analytiques. — On a la proposition suivante bien connue dans le cas d'une variable (1).

PROPOSITION :

$$\bigcap_{M\in\mathcal{M}} \mathcal{E}(M_{(p)}) = \mathcal{A} = \text{l'ensemble des fonctions analytiques.}$$

Démonstration. — $\mathcal{A} \subset \bigcap_{M\in\mathcal{M}} \mathcal{E}(M_{(p)})$ évident. Soit donc $f \notin \mathcal{A}$, il existe alors un compact K tel que

$$\overline{\lim_{(p)}} \left(\operatorname{Sup}_{x\in K} \frac{|D^{(p)} f(x)|}{|p|!} \right)^{\frac{1}{|p|}} = +\infty,$$

on en extrait donc une sous-suite (p_l) ($|p_l|$ strictement croissant) telle que

$$\sup_{x\in K} \left| \frac{D^{(p_l)} f(x)}{|p_l|!} \right|^{\frac{1}{|p_l|}} \geq l^3,$$

on pose $M'_{(p)} = (l^2 |p_l|)^{p!}$ pour $|p_{l-1}| < |p| \leq |p_l|$ et $M'_0 = 1$, on voit qu'il existe alors $M_{(p)} \in \mathcal{M}$ avec $M_{(p)} \leq M'_{(p)}$, d'où $f \notin \mathcal{E}(M_{(p)})$.

3. DOMAINE COMMUN A UNE INFINITÉ D'OPÉRATEURS.

THÉORÈME 1 :

$$\bigcap_{M\in\mathcal{M}} D(P_M) = \mathcal{A}.$$

Démonstration. — Pour une suite simple M_n vérifiant $\sum M_n/M_{n+1} < +\infty$, il existe une suite N_n vérifiant la même condition de convergence et, en outre, $\sum_n h^n (N_n/M_n) < +\infty$, $\forall h > 0$. On pose $N_{(p)} = N_n$ pour $|p| = n$, avec $M_n = \operatorname{Inf}_{|p|=n} M_{(p)}$, on obtient $P_M \delta \in \mathcal{D}'(N_{(p)})$ et à support compact. Donc si $f \in \mathcal{A} \subset \mathcal{E}(N_{(p)})$, on a $P_M f = P_N \delta \star f \in \mathcal{E}$, ce qui montre $\mathcal{A} \subset \bigcap_{M\in\mathcal{M}} D(P_M)$.

D'autre part, pour $T \in \cap D(P_M)$ et $\alpha \in \mathcal{D}(N_{(p)})$. On a

$$\left| \left\langle \frac{1}{(q)!} P_M^{(q)}(D)\, T . \varphi \right\rangle \right| \leq \frac{B}{M_{(q)}} h^{(q)}$$

et

$$\sum_{(q)} \left| \left\langle P_M^{(q)}(D)\, T \frac{D^{(q)} \alpha}{(q)!} \varphi \right\rangle \right| \leq C \sum \frac{H^q N_{(q)}}{M_{(q)}} < +\infty, \quad \forall \varphi \in \mathcal{D}$$

où l'on a posé

$$P_M^{(q)}(\xi) = D_\xi^{(q)} \left(\sum_{(p)} \frac{\xi^{(p)}}{M_{(p)}} \right) = \sum_{(p)\geq(q)} \frac{(p)!}{(p-q)!} \frac{\xi^{(p-q)}}{M_{(p)}},$$

avec

$$B = A \left(\sup_{(p)} \left| \frac{\langle D^{(p)} T . \varphi \rangle}{N_{(p)}} \right| \right) \left(\sum_{(q)} \frac{N_{(q)} (2^N L)^{|q|}}{M_{(q)}} \right) < +\infty,$$

$$\left(\frac{1}{M_{(p)}} \leq AL^p \frac{1}{M_{(q)} M_{(p-q)}} \right), \qquad h = 2^N L, \qquad C = B \frac{\sup |\alpha(x)|}{N_0}$$

et

$$H = h \sup_{(q)} \left(\sup_{x} \frac{| D^{(q)} \alpha (x) |}{N_{(q)}} \right)^{\frac{1}{|q|}}.$$

Il s'ensuit que

$$P_M (\alpha T) = \sum_{(q)} \frac{D^{(q)} \alpha}{(q)!} P_M^{(q)} (D) T$$

dans $\mathcal{D}'$, d'où $\alpha T \in D(P_M)$. Si $T \in \cap D(P_M)$ n'appartient pas à $\mathcal{E}(M_{(p)})$ on pourra trouver $\alpha \in \mathcal{D}(N_p)$ telles que $\alpha T \notin \mathcal{E}(M_{(p)})$. En appliquant la transformation de Fourier à $P'_M(\alpha T) = S \in \mathcal{E}'$, où

$$P'_M = \sum_{(p)} \frac{D^{(4p)}}{M_{(4p)}}$$

on obtient une contradiction.

C. Q. F. D.

Corollaire. — *Soit* $f \in \mathcal{D}'$ *(respectivement* $\mathcal{E}$*) tel que* $f \star T \in \mathcal{D}'$ *(respectivement* $\mathcal{E}$*) pour tout* $T \in \mathcal{D}'(M_p)$ *à support compact et pour tout* $M_{(p)} \in \mathfrak{M}$ *Alors f est une fonction analytique.*

Il suffit de considérer les $P_M \in \mathcal{D}'(N_p)$ et d'appliquer le théorème.

4. Application aux opérateurs différentiels hypoelliptiques a coefficients constants. — Par définition, on dira qu'un opérateur différentiel à coefficients constants est hypoelliptique pour toutes les classes de $\mathfrak{M}$ si pour tout $T \in \mathcal{D}'(M_{(p)})$, $(\forall M_{(p)} \in \mathfrak{M})$, avec $PT \in \mathcal{E}$, on a $T \in \mathcal{E}$.

Théorème 2. — *Un opérateur à coefficients constants hypoelliptiques pour toutes les classes de* $\mathfrak{M}$ *est un opérateur elliptique-analytique.*

Démonstration. — Soit $T \in \mathcal{D}'(M_p)$, avec $PT = \varphi \in \mathcal{A}$. Il s'agit de montrer $T \in \mathcal{A}$. L'hypothèse sur P montre $T \in \mathcal{E}$. D'autre part, $\forall R \in \mathcal{D}'(N_{(p)})$ à support compact, on a $P(T \star R) = PT \star R = \varphi \star R \in \mathcal{E}$, d'où $T \star R \in \mathcal{E}$, et ceci pour tout $N_{(p)} \in \mathfrak{M}$, donc le corollaire du théorème 1 nous permet de conclure.

Notons que tout opérateur elliptique-analytique dans $\mathcal{D}'$ est encore elliptique analytique dans $\mathcal{D}'(M_p)$.

Remarque. — Nous avons pris au départ l'espace $\mathcal{D}'$ de M. L. Schwartz, on aurait pu prendre un $\mathcal{D}'(M_{(p)})$ quelconque fixé et obtenir les mêmes résultats.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) L. Ehrenpreis, *Amer. J. Math.*, n° 3, 1960, p. 522-588.
(2) Ch. Roumieu, *J. Anal. Math. Jérusalem*, 10, 1962-1963, p. 153-192.

(*Faculté des Sciences, Mathématiques, Montpellier, Hérault.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les multiplicateurs dans* $\mathcal{F}L^p$.
Note (*) de M. **Paul Krée**, transmise par M. Jean Leray.

Extensions des inégalités de Calderon-Zygmund, du théorème d'isomorphisme type Littlewood-Paley, des théorèmes de Marcinkiewicz et de Mihlin. Comme application on montre que certaines dérivées des solutions élémentaires de certaines équations quasi elliptiques définissent des opérateurs de convolution dans L^p. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

1. *Généralités.* — Nous emploierons les notations suivantes :

— B_j étant trois espaces de Banach complexes ($j = 1, 2, 3$), on suppose donnée une application bilinéaire continue $\times$:

$$(1)\qquad \begin{cases} B_1 \times B_2 \overset{\times}{\to} B_3, \\ (b_1, b_2) \to b_3 = b_1 \times b_2, \end{cases}$$

telle que si, pour tout $b_2 \in B_2$, $b_1 \times b_2 = 0$, alors $b_2 = 0$ (on peut prendre $B_1 =$ l'espace des opérateurs linéaire continus de B_2 à B_3; ou plus particulièrement $\mathbf{C} = B_j$, l'application $\times$ étant le produit ordinaire).

— Soit $G = \mathbf{R}^n$ de point courant $x = (x^1 \ldots x^n)$ et G' le groupe dual de point courant $\xi = (\xi^1 \ldots \xi^n)$; la dualité étant donnée par

$$e^{2\pi i x.\xi}, \quad \text{avec} \quad x.\xi = x^1\xi^1 + \ldots + x^n\xi^n.$$

— Pour tout p tel que $1 \leq p \leq \infty$, et tout espace de Banach B, notons $L^p(G, B)$ l'espace de Lebesgue des classes de fonctions f fortement mesurables (au sens de Lusin) $G \to B$, telles que $|f|$ soit de puissance p^e sommable :

$$|f|_p = \left(\int_{x \in G} |f(x)|^p \, dx \right)^{\frac{1}{p}} < \infty.$$

Notons $\mathcal{F}L^p(G, B)$ l'espace (naturellement normé) formé par les transformées de Fourier $\hat{f} = \mathcal{F}f$ des éléments f de $L^p(G, B)$.

On dit qu'une distribution $T \in \mathcal{S}'(G) \hat{\otimes}_\pi B_1$ définit un opérateur de convolution [à valeurs dans B_1, relativement à (1)] du type

$$L^p(G, B_2) \to L^q(G, B_3).$$

si la convolution par T [relativement à (1)] envoie continuement $\mathcal{D}(G) \otimes B_2$ muni de la topologie induite par $L^p(G, B_2)$ dans $L^q(G, B_3)$. L'espace de ces distributions est naturellement normé. On dit aussi que la transformée de Fourier $\hat{T} = \mathcal{F}T$ de T est un multiplicateur du type

$$\mathcal{F}L^p(G, B_2) \to \mathcal{F}L^q(G, B_3).$$

On sait [*voir* (1)] que de nombreuses classes de « convoluteurs » T ou de multiplicateurs $\hat{T}$ sont données par les inégalités de Calderon-Zygmund

[*voir* ([3])]. Ces inégalités peuvent être établies [*voir* ([13]), ([4]) et ([12])] en utilisant une variante du lemme de Riesz donnée par Stein ([13]). Ce lemme fait intervenir la suite suivante $(\tilde{P}_k)_{k\in Z}$ de partitions de G : $\tilde{P}_k$ est la partition en cubes d'arêtes parallèles aux axes de longueur 2^k, qui est définie par les n séries d'hyperplans équidistants d'équations $x^i = l2^k; l \in Z (i = 1, \ldots, n)$

Nous allons remplacer ces partitions $\tilde{P}_k$ qui sont en quelque sorte homogènes relativement aux divers axes de coordonnées par des partitions P_k faisant intervenir, de façons différentes, les divers axes de coordonnées de G. D'où un lemme « type Riesz » modifié qui permettra d'établir de nouvelles inégalités de Calderon-Zygmund. Les autres résultats annoncés en tête de cette Note se démontrent de même en transposant et en adaptant des méthodes connues.

2. *Inégalités de Calderon-Zygmund.*

Théorème 1. — *On se donne n fonctions numériques*

$$\Phi^1(t), \ldots, \Phi^n(t) : R^+ \to R^+,$$

continues, croissant de o *à* $+\infty$ *et telles que*

$$\exists C_3 > 0, \qquad \forall j = 1, \ldots, n, \quad \forall t \in R^+ \frac{\Phi^j(2t)}{\Phi^j(t)} \leq C_3.$$

Et l'on désigne, $\forall l \in Z$, *par*

$$Q_l(G) = \{ x \in G ; \forall i = 1, \ldots, n \, | x_i | \leq \Phi^i(2^l) \}.$$

On se donne des nombres r, p_j, $q_j (j = 0, 1)$ *tels que*

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{p_j} = 1 + \frac{1}{q_j}; \qquad q_0 \neq q_1,$$

$$\frac{1}{p_1}, \frac{1}{q_1}, \frac{1}{r} \in [0, 1], \quad \frac{1}{p_0} \text{ et } \frac{1}{q_0} \in [0, 1[,$$

K *désigne une fonction localement sommable à croissance lente* $G \to B_1$, *qui est telle que*

— *la convolution par* K *est de type faible* (p_0, q_0);

— $\exists C > 0$ *et* $A \in N$ *tels que* $\forall l \in Z$, $\forall y \in Q_{l-A}$,

$$\int_{x \in G \setminus Q} | K(x-y) - K(x) |^r dx \leq C.$$

Alors si l'on pose pour tout $\theta \in]0, 1[$,

$$\frac{1}{p_\theta} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}, \qquad \frac{1}{q_\theta} = \frac{1-\theta}{q_0} + \frac{\theta}{q_1},$$

la convolution par K *définit une application linéaire continue*

$$L^{p_\theta}(G, B_2) \to L^{q_\theta}(G, B_3)$$

[*voir* ([3]) et ([4]) si $\Phi^1(t) \equiv \Phi^2(t) \equiv \ldots \equiv \Phi^n(t) \equiv t$, *voir* ([1]) si $\Phi^1(t) \equiv t$ et $\Phi^2(t) \equiv \ldots \equiv \Phi^n(t)$. La démonstration utilise les partitions P_k (*voir* § 1) dont on démontre l'existence en adaptant le paragraphe 4 de ([6])].

3. *Théorème d'isomorphisme type Littlewood-Paley.*

THÉORÈME 2. — *Soient* $G = R^n$, H *en un espace de Hilbert complexe,* $1 < p < \infty$ *et* $(E_j)_{j\in Z}$ *les couronnes de* G' *telles que :*

$$E_j = Q_j - Q_{j-1}, \qquad \text{avec} \quad Q_j = \{\xi \in G';\ \forall i = 1, \ldots, n\,|\xi^i| \leq 2^{a_i j}\},$$

où $a_1, \ldots, a_n$ *est une collection de n nombres positifs quelconques. Alors l'espace de Banach* $L^p(G, H)$ *est isomorphe au sous-espace de* $L^p(G, l^2(H))$, *muni de la topologie induite, formé par les fonctions* $\vec{g} = (g_k)_{k\in Z}$ *telle que pour tout k,* $\hat{g}_k$ *soit une distribution à support dans* E_k. *L'isomorphisme associe à toute* $\hat{f}$ *de* $\mathcal{F}L^p(G, H)$ *la fonction de* $\mathcal{F}L^p(G, l^2(H))$ *dont la* j^e *composante est la restriction de f à* E_j. [Voir ([7]) *et* ([9]) *pour n quelconque et* $a_1 = \ldots = a_2$. Voir ([12]) *pour* $n = 1$. Voir ([8]) *pour* $G = T$.]

4. *Conséquences.*

THÉORÈME 3. — [Type Marcinkiewicz : *voir* ([10]), ([12]) *et* ([7])]. H *étant toujours un espace de Hilbert complexe, la partition de* G' *en couronnes* E_j *étant définie comme dans le théorème* 2 : *on considère une fonction mesurable bornée* Φ *définie sur* G' *à valeurs dans* $\mathcal{L}(H)$ = *l'espace des opérateurs continus de* H. *On suppose que la restriction* Φ_j *de* Φ *à toute couronne* E_j *s'écrit*

$$\Phi_j(.) = L_j + \int_{\xi\in G'} Y_\xi(.)\, d\vec{\mu}_j(\xi)$$

où :

— *la famille* $(L_j)_{j\in Z}$ *décrit un borné de* $\mathcal{L}(H)$;

— *les mesures vectorielles* $\vec{\mu}_j : G' \to (H)$ *sont telles que pour tout j,* $\vec{\mu}_j$ *soit majorable par une mesure scalaire* $|\mu_j|$, *les masses des mesures* $|\mu_j|$ *étant uniformément bornées;*

— $Y_\xi(.)$ *désigne pour tout* $\xi \in G'$ *la fonction caractéristique des points* $\eta \in G'$ *tels que* $\eta_i \leq \xi_i$; $\forall i$.

Alors Φ *est un multiplicateur dans* $\mathcal{F}L^p(G, H)$.

THÉORÈME 4. — [Type Mihlin : *voir* ([12]), *si* $n = 1$ *et* ([11]), ([9]) *et* ([7]), *si* $a_1 = \ldots = a_n$).

Considérant toujours l'application bilinéaire naturelle $\mathcal{L}(H) \times H \to H$; $a_1, \ldots, a_n$ *étant une collection donnée de n nombres* > 0; *notons pour tout* $k \in Z$:

$$Q_k = \{\xi \in G';\ \forall i = 1, \ldots, n,\ |\xi_i| \leq 2^{a_i k}\}.$$

Soit $\Phi : G' \to \mathcal{L}(H)$ *une fonction bornée telle que pour* $\xi \neq 0$, *la dérivée* $(\partial^n\Phi/\partial\xi_1 \ldots \partial\xi_n)(\xi)$ *existe (au sens ordinaire) et soit continue. On suppose que :* $\exists C$, $\forall l = (l_1 \ldots l_n)$, *avec*

$$l_i \in \{0, 1\},\ \forall k \in Z \int \left|\frac{\partial^l \Phi(\xi)}{\partial^{l_1}\xi_1 \ldots \partial^{l_n}\xi_n}\right| \leq C,$$

où l'intégrale est étendue aux sous-variétés à bord $\left(\grave{a}\ |l| = \sum l_i \text{ dimensions}\right)$ *de la cellule* Q_k, *qui sont définies par les* n *relations*

$$\xi_i = \pm 2^{a_i k} \quad si \quad l_i = 0; \qquad |\xi_i| \leq 2^{a_i k} \quad si \quad l_i = 1.$$

Alors Φ *est un multiplicateur dans* $\mathcal{F}L^p(G, H)$; *si* $1 < p < \infty$.

Il en est ainsi si Φ est une fonction C^∞ dans le complémentaire de l'origine de G' et si $\forall \lambda > 0$; $\forall \xi \in G'$;

$$\Phi(\lambda^{a_1}\xi_1, \ldots, \lambda^{a_n}\xi_n) = \Phi(\xi_1, \ldots, \xi_n).$$

Par exemple, si $n = 2$, il en est ainsi pour les trois fonctions

$$\frac{\xi_1^2}{\xi_1^2 + \xi_2^4}, \quad \frac{\xi_1 \xi_2^2}{\xi_1^2 + \xi_2^4}, \quad \frac{\xi_1^4}{\xi_1^2 + \xi_2^4}.$$

Ces trois fonctions sont des multiplicateurs dans FL^p, ce qui ne résultait d'aucun théorème connu.

D'où, plus généralement, l'application annoncée aux opérateurs quasi elliptiques de [2] et [5]. On peut aussi généraliser la version du théorème de Mihlin donnée par Hormander [4].

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) ARNÈSE, *Ric. di Math.*, 13, 1964, p. 1-45.
(2) G. C. BAROZZI, *Boll. U. M. I.*, 19, 1964, p. 289-299.
(3) CALDERON-ZYGMUND, *Act. Math.*, 88, 1952, p. 85-139.
(4) HORMANDER, *Act. Math.*, 104, 1960, p. 93-140.
(5) *Linear Differential operators*, Springer, 1964.
(6) F. JONES, *Amer. J. Math.*, 86, n° 2, 1964, p. 441-462.
(7) P. KRÉE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1692.
(8) LITTLEWOOD-PALEY, *Proc. London, M. S.*, 42, 1937, p. 52-89.
(9) LIZORKIN, *Dokl. Akad Nauk.*, *S. S. S. R.*, 152, 1963, p. 808-811.
(10) MARCINKIEWICZ, *Stud. Math.*, 8, 1939, p. 78-91.
(11) MIHLIN, *Dokl.*, 109, 1956, p. 701-703.
(12) J. SCHWARTZ, *Comm. P. A. M.*, 14, 1961, p. 785-799.
(13) STEIN, *Trans. Amer Math. Soc.*, 88, 1958, p. 430-466.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la convergence des séries de variables aléatoires formant un I_φ-processus.* Note (*) de MM. **Mihail Botez** et **Radu Theodorescu**, présentée par M. Paul Lévy.

Extension pour des processus aléatoires discrets vérifiant une condition rappelant celle considérée par I. A. Ibraguimov (3) (y compris les systèmes aléatoires à liaisons complètes) des théorèmes dits « des deux séries » et « des trois séries ».

1. Soit $(\xi_n)_{n\in N^*}$, $N^*=\{1, 2, \ldots\}$, un processus aléatoire discret défini sur l'espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{K}, P)$ et à valeurs dans un espace mesurable $(X, \mathcal{F})$. Pour tout $\Lambda\subset N^*$, soit $\mathcal{K}(\xi_\lambda, \lambda\in\Lambda)$ la σ-algèbre engendrée par les fonctions ξ_λ, $\lambda\in\Lambda$; dans tout ce qui suit nous supposons $\mathcal{K}=\mathcal{K}(\xi_n, n\in N^*)$.

Définition 1. — *Un processus aléatoire discret $(\xi_n)_{n\in N^*}$ est un I_φ-processus s'il vérifie la condition (I_φ), c'est-à-dire s'il existe une fonction réelle φ définie sur $N^*\times N^*\times N^*$, qui satisfasse aux conditions*

$$(\varphi_1)\qquad 0\leqq\varphi(k+1, l, n)\leqq 1,$$

$$(\varphi_2)\qquad \varphi(k, l, n+1)\leqq\varphi(k+1, l, n),$$

quels que soient k, l, $n\in N^*$, et telle qu'on ait en outre

$$(I_\varphi)\qquad P\{|P[(\xi_{k+n}, \ldots, \xi_{k+n+l-1})\in A^{(l)}\,|\,\mathcal{K}(\xi_j, 1\leqq j\leqq k)] - P[(\xi_{k+n}, \ldots, \xi_{k+n+l-1})\in A^{(l)}]|\leqq\varphi(k, l, n)\}=1$$

pour tout k, l, $n\in N^*$ et $A^{(l)}\in\mathcal{F}^{(l)}$, où $\mathcal{F}^{(l)}$ est la σ-algèbre produit qui correspond au produit cartésien $X^{(l)}$.

Il en résulte que la condition (I_φ) n'est efficace que dans le cas où $\varphi\not\equiv 1$.

La condition (I_φ) est, évidemment, équivalente à la suivante :

$$|P(A\cap B)-P(A)\,P(B)|\leqq\varphi(k, l, n)\,P(A)$$

pour tout k, l, $n\in N^*$,

$$A\in\mathcal{K}(\xi_j, 1\leqq j\leqq k),\qquad B\in\mathcal{K}(\xi_j, k+n\leqq j\leqq k+n+l-1).$$

Il résulte de la définition 1 que si l'on a

$$\varphi\leqq\psi\leqq 1 \quad\text{et}\quad \psi(k, l, n+1)\leqq\psi(k+1, l, n),$$

quels que soient k, l, $n\in N^*$, un I_φ-processus est aussi un I_ψ-processus.

On voit aisément que la condition (I_φ) rappelle la condition (I), considérée par I. A. Ibraguimov (3).

Définition 2. — *Soit $(\xi_n)_{n\in N^*}$ un I_φ-processus; on appelle* I-*fonction du I_φ-processus considéré, la fonction $\tilde\varphi$ ayant les propriétés suivantes :*

$(\tilde\varphi_1)$ *$(\xi_n)_{n\in N^*}$ est un $I_{\tilde\varphi}$-processus;*

$(\tilde\varphi_2)$ *$\tilde\varphi\leqq\varphi$ pour toute fonction φ telle que la suite $(\xi_n)_{n\in N^*}$ soit un I_φ-processus.*

Il en résulte que la condition nécessaire et suffisante pour qu'un I_φ-processus soit formé par des variables aléatoires indépendantes, c'est que sa I-fonction s'annule identiquement.

PROPOSITION 1. — *Soit* $(\xi_n)_{n\in N^*}$ *un* I_φ*-processus et* f *et* g *deux fonctions mesurables définies respectivement sur* $X^{(k)}$ *et* $X^{(l)}$ *telles que :*

(i) $E(|f(x_1, \ldots, x_k)|) < \infty$,

(ii) $|g(x_1, \ldots, x_l)| \leq M < \infty$;

dans ces conditions on a

$$|E[f(\xi_1, \ldots, \xi_k) g(\xi_{k+n}, \ldots, \xi_{k+n+l-1})] - E[f(\xi_1, \ldots, \xi_k)] E[g(\xi_{k+n}, \ldots, \xi_{k+n+l-1})]| \leq 2M\varphi(k, l, n) E(|f(\xi_1, \ldots, \xi_k)|)$$

pour tout $k, l, n \in N^*$.

On peut énoncer aussi des propositions analogues aux lemmes 1.1, 1.2 et 1.3 de ([3]).

2. Dans ce qui suit nous allons considérer un cas particulier de I_φ-processus, notamment les systèmes aléatoires homogènes à liaisons complètes.

Soient $(X, \mathcal{F})$ et $(W, \mathcal{V})$ deux espaces mesurables et pour chaque $x \in X$, soit $u(. ; x)$ une application de W en lui-même; posons $u(. ; x^{(n)}) = u(. ; x_n) \circ \ldots \circ u(. ; x_1)$ pour tout $x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)}$. Nous supposons que $\{(c, x^{(n)}) : u(c; x^{(n)}) \in V\} \in \mathcal{V} \times \mathcal{F}^{(n)}$ pour tout $V \in \mathcal{V}$ et $n \in N^*$. Considérons maintenant une fonction P réelle définie sur $W \times \mathcal{F}$ telle que $P(c; .)$ soit une probabilité sur $\mathcal{F}$ pour chaque $c \in W$ et $P(. ; A)$ soit une fonction $\mathcal{V}$-mesurable pour chaque $A \in \mathcal{F}$.

DÉFINITION 3. — *La suite de variables aléatoires* $(\xi_n)_{n\in N^*}$ *définies sur* Ω *et à valeurs dans* X *forme un système aléatoire homogène à liaisons complètes* ([10]) *si la probabilité conditionnelle est donnée par*

$$P[\xi_{n+1}(\omega) \in A \mid \mathcal{K}(\xi_j, 1 \leq j \leq n)]_{\substack{\xi_j = x_j \\ 1 \leq j \leq n}} = P[u(c; x^{(n)}); A],$$

pour tout $n \in N^*$, $x^{(n)} \in X^{(n)}$ *et* $A \in \mathcal{F}$.

On sait ([4]) qu'étant donnés l'espace mesurable $(X, \mathcal{F})$ et la famille d'applications de passage $[u(. ; x)]_{x\in X}$ de W en lui-même, pour chaque $c \in W$ il existe un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{K}, P_c)$ et une suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n\in N^*}$ définies sur Ω et à valeurs dans X tels que

$$P_c(\xi_1(\omega) \in A) = P(c; A),$$
$$P_c[\xi_{n+1}(\omega) \in A \mid \mathcal{K}(\xi_j, 1 \leq j \leq n)]_{\substack{\xi_j(\omega) = x_j \\ 1 \leq j \leq n}} = P[u(c; x^{(n)}); A],$$

pour tout $n \geq 2$, $x^{(n)} \in X^{(n)}$ et $A \in \mathcal{F}$.

Pour chaque $l \in N^*$, soit $P_{1,l}$ la fonction réelle définie sur $W \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$P_{1,l}(c; A) = P(c; A) \qquad \text{si } l = 1,$$

$$P_{1,l}(c; A^{(l)}) = \int_X P(c; dx_1) \int_X \ldots \int_X P[u(c; x^{(l-1)}); dx_l] \chi_{A^{(l)}}(x_1, \ldots, x_l) \qquad \text{si } l > 1,$$

où $\chi_{A^{(l)}}$ est l'indicateur de l'ensemble $A^{(l)}$.

Pour chaque l, $n \in \mathrm{N}^*$, soit maintenant $\mathrm{P}_{1,l}^{(n)}$ la fonction réelle définie sur $\mathrm{W} \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$\mathrm{P}_{1,l}^{(n)}(c;\, \mathrm{A}^{(l)}) = \mathrm{P}_{1,l}(c;\, \mathrm{A}^{(l)}) \qquad \text{si} \quad n = 1,$$

$$\mathrm{P}_{1,l}^{(n)}(c;\, \mathrm{A}^{(l)}) = \int_{\mathrm{X}} \mathrm{P}(c;\, dx)\, \mathrm{P}_{1,l}^{(n-1)}[u(c;\, x);\, \mathrm{A}^{(l)}] \qquad \text{si} \quad n > 1.$$

Théorème 1. — *Pour chaque* $c \in \mathrm{W}$, *le système aléatoire homogène à liaisons complètes* $(\xi_n)_{n\in \mathrm{N}^*}$ *est un* I_φ*-processus.*

En effet, il suffit de remarquer qu'on peut prendre pour fonction φ la grandeur

$$\alpha_{1,l}(n) = \sup_{c', c'' \in \mathrm{W}} \| \mathrm{P}_{1,l}^{(n)}(c';\, .) - \mathrm{P}_{1,l}^{(n)}(c'';\, .) \| \quad [11]$$

qui est étroitement liée au coefficient d'ergodicité [12] [*voir* [2], [8] et [9]]. Si pour toute probabilité μ sur $\mathcal{F}$ il existe $c_\mu \in \mathrm{W}$ tel que $\mathrm{P}(c_\mu;\, \mathrm{A}) = \mu(\mathrm{A})$, alors on a la relation fonctionnelle

$$\alpha_{1,l}(n+1) \leqq \alpha_{1,1}(1)\, \alpha_{1,l}(n), \qquad n \in \mathrm{N}^*. \tag{1}$$

Un résultat analogue peut être énoncé pour les systèmes aléatoires à liaisons complètes non homogènes.

3. Passons maintenant à l'étude de la convergence des séries de variables aléatoires formant un I_φ-processus.

Proposition 2. — *Soit* $(\xi_n)_{n\in \mathrm{N}^*}$ *un* I_φ*-processus tel que* $\varphi(k, l, n_0) < 1$ *pour un nombre naturel* n_0 *et pour tout* $k, l \in \mathrm{N}^*$. *Dans ce cas, la condition nécessaire et suffisante pour que la série* $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \xi_n$ *converge en probabilité est qu'elle converge presque sûrement.*

Cette proposition représente une extension d'un résultat obtenu pour les chaînes de Markov par T. Ueno [9].

Compte tenu des propositions 1 et 2, on peut démontrer le théorème suivant, dit « des deux séries ».

Théorème 2. — *Soit* $(\xi_n)_{n\in \mathrm{N}^*}$ *un* I_φ*-processus tel que* $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \varphi(k, l, n) < \infty$ *pour tout* $k, l \in \mathrm{N}^*$. *Si les variables aléatoires* ξ_n, $n \in \mathrm{N}^*$, *sont uniformément bornées, une condition suffisante pour que la série* $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \xi_n$ *converge presque sûrement est la convergence des séries* $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \mathrm{E}(|\xi_n|)$ et $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \mathrm{D}^2(\xi_n)$.

Évidemment, en vertu du lemme 1.2 de [3], on peut démontrer le théorème 2 aussi pour des variables aléatoires non bornées à condition que la convergence de la série des variances $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \mathrm{D}^2(\xi_n)$ soit remplacée par la convergence de la série des écarts quadratiques moyens $\sum_{n\in \mathrm{N}^*} \mathrm{D}(\xi_n)$.

Pour le cas particulier des systèmes aléatoires homogènes à liaisons complètes, la condition $\sum_{n\in N^*} \varphi(k, l, n) < \infty$ peut être remplacée par la condition moins forte $\alpha_{1,1}(1) < 1$; cela résulte de la relation fonctionnelle (1).

A l'aide du théorème 2, on obtient le théorème 3 ci-dessous qui représente l'analogue du théorème de A. N. Kolmogorov, dit « des trois séries », à savoir :

THÉORÈME 3. — *Soit* $(\xi_n)_{n\in N^*}$ *un* I_φ*-processus tel que* $\sum_{n\in N^*} \varphi(k, l, n) < \infty$ *pour tout* $k, l \in N^*$. *Pour que la série* $\sum_{n\in N^*} \xi_n$ *converge presque sûrement il suffit que les séries* $\sum_{n\in N^*} P(|\xi_n(\omega)| > a)$, $\sum_{n\in N^*} E(\xi_n^a)$ *et* $\sum_{n\in N^*} D^2(\xi_n^a)$ *convergent pour au moins un* $a > 0$ *(donc tout* a*), où* $\xi_n^a = \xi_n$ *si* $|\xi_n| \leq a$ *et* $\xi_n^a = 0$ *si* $|\xi_n| > a$, $n \in N^*$.

Une remarque analogue s'applique aux systèmes aléatoires homogènes à liaisons complètes.

4. A l'aide des théorèmes 2 et 3 on peut démontrer différentes variantes de la loi forte des grands nombres pour les I_φ-processus, de la même manière que celles données en (6), en (9) ou en (4), par exemple.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) G. CIUCU et R. THEODORESCU, *Processus à liaisons complètes*, Bucarest, 1960 (en roumain).

(2) R. L. DOBROUCHINE, *Le théorème limite central pour les chaînes de Markov non homogènes*, I-II (en russe). *Teoria veroiatnostei i ee primeneniia*, 1, 1956, p. 72-89 et 365-425.

(3) I. A. IBRAGUIMOV, *Quelques théorèmes limites pour les processus stationnaires* (en russe). *Teoria veroiatnostei i ee primeneniia*, 7, 1962, p. 361-392.

(4) M. IOSIFESCU, *Systèmes aléatoires à liaisons complètes* (en russe) (*Rev. math. pures et appl.*, 8, 1963, p. 611-645).

(5) I. KOŹNIEWSKA, *Coll. Math.*, 10, 1963, p. 289-304.

(6) M. LOÈVE, *Probability theory*, Van Nostrand, 2e éd., 1950.

(7) O. ONICESCU et G. MIHOC, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 511.

(8) R. THEODORESCU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1941.

(9) T. UENO, *J. Fac. Sc., Univ. Tokyo*, Sect. I, 7, 1957, p. 449-462 et 7, 1958, p. 557-565.

(10) La notion de chaîne à liaisons complètes a été introduite dans la théorie des probabilités par O. Onicescu et G. Mihoc en 1935 dans leur travail (7); pour plus de détails, *voir* la monographie (1). La dernière généralisation de cette notion est celle de système aléatoire à liaisons complètes (4).

(11) Soit $ba(X^{(l)}, \mathcal{F}^{(l)})$ l'espace de Banach des fonctions d'ensemble additives à variation bornée définies sur $\mathcal{F}^{(l)}$ de norme $\|\ \|$ donnée par la moitié de la variation totale.

(12) Par suite d'une faute d'impression, dans la Note (8) est apparu le facteur 1/2 dans la définition de la grandeur $\alpha_{1,l}(n)$.

(*Académie de la République Populaire Roumaine,*
Centre de statistique mathématique,
Bucarest 3e, 47, *rue Mihail Eminescu, Roumanie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois de probabilité dans les demi-groupes topologiques complètement simples de la forme* $E \times G \times F$. Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Paul Lévy.

Nous caractérisons, dans ces espaces X, les lois-produits idempotentes, les lois μ appartenant à de tels idempotents, étudions le comportement asymptotique de μ^n et l'équation $\mu\nu = \mu$; cela permet de préciser des conditions où toute loi idempotente est loi-produit; dans X simple à gauche (ou à droite) il en est toujours ainsi.

1. Rappels et notations. — Tout demi-groupe X complètement simple est réunion de groupes disjoints eXe ($e = e^2$), et inversement, si X est simple; dans le « cas topologique », dès qu'un de ces groupes est compact les autres le sont, cela assure que les eXe' ($= eXe\,e'Xe'$) sont des groupes (disjoints ou confondus, non distincts dans leur ensemble des précédents) et cela seul entraîne la représentation ([1])

$$\hat{X} = E \times G \times F, \tag{1}$$

G étant l'un des groupes susdits, d'unité g et E, F les ensembles de $e = e^2$, $f = f^2$, respectivement g invariants à droite et à gauche (alors $ge = g$, $fg = g$ et $FE \subset G$). Inversement ([1]) entraîne que tout uXu' ($u = u^2$, $u' = u'^2$) égale un des groupes eGf et que chacun d'entre eux (G′) peut être pris pour base de la représentation (1) (e devient l'unité de eXg', f celle de $g'Xf$). De plus l'application de X sur $\hat{X}$ défini par

$$e \times \overline{x} \times f \xrightarrow{\varphi} x = e\overline{x}f \qquad (\overline{x} = gxg)$$

est un isomorphisme (de demi-groupes topologiques), l'opération dans $\hat{X}$ étant définie par

$$(e \times \overline{x} \times f)\,(e' \times x' \times f') = (e \times \overline{x}fe'\overline{x'} \times f'),$$

et la topologie dans $\hat{X}$ définie par φ elle-même. Chaque eXf devient isomorphe à G, comme groupe, lorsqu'à x correspond $fe\overline{x}$ au lieu de $\overline{x}$. Supposant $e(x)$, $f(x)$ continues dans X, la topologie dans $\hat{X}$ est le produit des topologies dans E, G, F et la tribu borélienne $\varphi^{-1}\mathcal{B}$, dans $\hat{X}$, est le produit des tribus boréliennes traces de $\mathcal{B}$ dans E, G, F (aussi bien les tribus $\varphi^{-1}\mathcal{B}$ et $\mathcal{B}$ sont engendrées par les tribus de cylindres $\mathcal{B}_E$, $\mathcal{B}_G$, $\mathcal{B}_F$, et leurs images, que nous désignons de même). Nous supposons de plus que G est un groupe topologique (c'est toujours le cas si G est compact).

μ désigne une loi sur $\mathcal{B}$, dans X, ou aussi bien son image dans $\hat{X}$, μ_E, μ_G, μ_F (ou $\mu_{E\times G}$, ...) désignent les lois marginales correspondantes (projections sur E, ..., ou restrictions à $\mathcal{B}_E$, ...), μx la translatée de μ par x ou convolée de μ par la loi x (masse 1 en x), $\mu x A$ désigne donc $\mu\{y : yx \in A\}$ [et non $\mu(xA)$] ([2]).

2. Équation $\mu\nu = \mu$ et lois idempotentes dans X. — Lorsque G est compact, tout demi-groupe fermé $\omega \subset X$ admet une représentation du type (1) mais on doit choisir G tel que $G \cap \omega \neq 0$, alors on a

$$(2) \qquad \omega = E' \times H \times F', \qquad H \text{ sous-groupe fermé de } G \ (\text{et } F'E' \subset H,\ g \in E',\ F').$$

Lorsque X est simple à gauche (à droite) la restriction « G compact » n'est plus nécessaire. Appelons *loi-produit* (relativement à G) une loi qui s'écrit $\mu_E \times \mu_G \times \mu_F$ (ou $\mu_E \mu_G \mu_F$ convolée des lois marginales).

Lemme 1. — *Pour toutes lois* μ, μ' *on a*

$$(\mu\mu')_{E \times F} = \mu_E \times \mu'_F, \qquad \textit{en particulier } (\mu\mu')_E = \mu_{E'}, \quad (\mu\mu')_F = \mu'_F.$$

Lemme 2. — *Si* μ *et* μ' *sont lois-produit (relativement au même* G*),* $\mu\mu'$ *en est une et*

$$(3) \qquad (\mu\mu')_G = \mu_G \nu \mu'_G,$$

ν *étant la loi induite, dans* G, *par la loi* $\mu_F(df) \times \mu'_E(de')$ *et l'application* $f \times e' \to fe'$.

Lemme 3. — *Les lois-produit* m *idempotentes (relatives à* G*), avec* m_G K-*régulière* ([3]), *sont toutes les lois* $m_E \times a m_H \times m_F$, m_H *étant loi de Haar sur un sous-groupe compact* H *de* G, *avec* $a \in G$, $F'E' \subset Ha^{-1}$ *si* E' *et* F' *sont les supports de* m_E, m_F.

Théorème 1. — *La notion de loi-produit idempotente ne dépend pas du groupe* G *choisi pour base de la représentation* (1). *Si l'on choisit* G *tel que* $\omega_m \cap G \neq 0$ ([4]) *(soit* $g \in E'$, F' *donc* $Ha^{-1} \ni g$*) on a*

$$(4) \qquad m = m_E \times m_H \times m_F, \qquad g \in E',\ F', \quad F'E' \subset H.$$

Ces lois m sont caractérisées par l'existence dans chaque groupe $G_{ef} = e X f$ (ou presque tous) de lois conditionnelles de Haar, sur des sous-groupes H_{ef} isomorphes entre eux dans l'isomorphisme canonique. Si le choix (4) n'a pas été fait, la classe aH (du lemme 3) est bilatère dès que G est compact, ou représentable dans un compact, ou chaque fois qu'une classe à gauche bH ne peut être $\subset Hb'$, classe à droite, sans lui être égale. Pour X simple à gauche (à droite) la restriction « loi produit » saute (*cf.* ci-dessous).

Théorème 2. — μ *étant* K-*régulière* ([3]), X *complètement régulier, et* ν *telle que :*

1° *le support* E' *de* ν_E *est compact, et* F' *étant celui de* ν_F, F'E' *a (dans* G*) une fermeture compacte;*

2° *le demi-groupe fermé* $[\omega_\nu]$ *engendré par* ω_ν ([4]) *est du type produit* (2), *pour* G *convenable; alors la relation*

$$(5) \qquad \mu\nu = \mu,$$

équivaut à

$$(A) \qquad \mu_{E \times G} \textit{ est } E' \times H\textit{-invariante à droite (et } H \textit{ compact, } \mu_F = \nu_F).$$

(A) implique $\mu = \mu_{E\times G} \times \mu_F$. Lorsque les lois conditionnelles μ_{eG} (pour $\mu_{E\times G}$) existent (il suffit que $\mathcal{B}_G$ soit à base dénombrable), il est équivalent de dire que (presque) toute μ_{eG} est (comme loi dans G) H-invariante à droite.

Théorème 3. — *Lorsque* X *est simple à gauche* ($Xa = X$ *pour tout* a, *alors* $xe = x$, *tout* x, *tout* $e = e^2$, $F = \{g\}$) *les conditions* 1° *et* 2° *sont inutiles :*

(5) $\Leftrightarrow$ μ *est* H-*invariante à droite*, $H =$ *le sous-groupe compact engendré par* ω_{ν_G},

et

$$(5') \quad \nu\mu = \mu \Leftrightarrow \begin{cases} [\omega_\nu] = E' \times H, \ G \textit{ convenable}, \ H \textit{ sous-groupe compact de } G, \\ \mu = \nu_E \times \mu_G, \ \mu_G \ H\textit{-invariante à gauche.} \end{cases}$$

Corollaire 1. — *Si* $E \times G$ *ou* $F \times G$ *sont compacts, les seules lois* $m = m^2$ (K-*régulières*) *dans* X *sont celles du lemme* 3.

Corollaire 2. — *Les seules lois* (K-*régulières*) $m = m^2$ *dans* X *simple à gauche* (*à droite*) $\in (4)$ (m_H *loi de Haar*, $m = m_E \times m_H$), *et pour toute autre loi* μ *on a*

$$(6) \qquad \mu m = \overline{\mu}, \qquad m\mu = m_F \times \overline{\mu}_G,$$

$\overline{\mu}$ *étant la* H-*régularisée à droite de* μ ([5]) *et* $\overline{\mu}_G$ *la* H-*régularisée à gauche, dans* G, *de* μ_G. *Si* $H = G$, $\mu m = \mu_L m_G$, *tandis qu'à gauche* m *absorbe toute* μ *telle que* $\omega_\mu \subset H = \omega_{m_G}$.

3. Lois μ appartenant à m idempotent produit. — Supposons les lois (K-régulières) $\mu, \mu^2, \ldots, \mu^n, \ldots$, U. T. ([6]), alors l'ensemble $D(\mu)$ des lois limites (de μ^n) est un groupe d'unité $m = m^2$ et toute $\mu' \in D(\mu)$ satisfait à

$$(7) \qquad \mu' m = m\mu' = \mu',$$

$$(7') \qquad \exists \mu'' \text{ avec } \mu'\mu'' = \mu''\mu' = m \quad [\text{et } \mu'' \in (7)].$$

Théorème 4. — *Toutes les lois* μ' *appartenant à un groupe d'unité* m *loi-produit* [*soit* $m \in (4)$] *sont de la forme*

$$(8) \qquad \mu' = m_E \times am_H \times m_F, \quad \textit{avec} \quad aH = Ha.$$

Remarque. — Les μ'^n sont U. T., donc a est un élément compact de G; pour $\mu' = m\mu = \mu m$ on a d'ailleurs $\mu'^n = m\mu^n m$.

Théorème 5. — *Si* μ *appartient à un idempotent produit, soit* m, *celui-ci* $\in (4)$, H *étant le plus petit sous-groupe compact de* G (*avec* $g \in E', F'$, *un choix convenable de* G) *tel que :*

$$(9) \qquad \omega_\mu \subset E' \times Ha \times F', \qquad Ha = aH, \qquad F'E' \subset H, \qquad E'F' \textit{ supports de } \mu_E, \mu_F;$$

μ^n *converge* (*lorsque* $n \to \infty$, *alors vers* m) *si et seulement si* $aH = H$ (*alors* $[\omega_\mu] = E' \times H \times F'$) *et*

$$\pi'_n = \frac{1}{n}\sum_1^n \mu'^k \to m' = \mu_E \times m_{[aH]} \times \mu_F \qquad (\mu' = \mu m = m\mu),$$

$[aH]$ *étant le sous-groupe compact de* G *engendré par* aH.

THÉORÈME 6. — *Soit* X *simple à gauche, et supposons les* μ^n U. T. (μ *donc les* μ^n K-*régulières*). *Alors* μ *appartient à un idempotent produit* $m = \mu_E \times \mu_H$, H *étant le plus petit sous-groupe* (*compact*) *tel que*

$$(9') \qquad \omega_\mu \subset E' \times Ha, \qquad Ha = aH, \quad E' \textit{ support de } \mu_E;$$

on a

$$\mu^n a^{-n} \to m \qquad et \qquad \pi_n = \frac{1}{n}\sum_1^n \mu^n \to \mu_E \times m_{(aH)},$$

il y a C. V. *de* μ^n *si et seulement si* $aH = H$.

Remarque. — (9') s'écrit aussi $\omega_\mu \subset E'H.a$, E'H étant un demi-groupe (fermé) nécessairement produit, et tel que ses traces dans chaque eG sont des classes bilatères (pour eH : $ea.eH = eH.ea = eHa$).

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) *Cf.* PYM, *Pac. J. Math.*, 12, 1962, p. 685.

(2) Dans ce qui suit, nous ne distinguons plus X et $\hat{X}$ écrivant aussi bien $e \times \bar{x} \times f$ ou $e\bar{x}f$, $E' \times H \times F'$, ou E'HF' suivant les besoins.

(3) C'est-à-dire tendue et régulière : $\mu A = \sup_{K \subset A} \mu K$, K compact.

(4) ω_m = support de m, c'est ici, $vum = m^2$, un demi-groupe fermé.

(5) Loi H-invariante égale à μ sur $\mathcal{B}_{E \times G/H}$, bien définie par (6) elle-même.

(6) Uniformément tendues.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Optimalisation des systèmes de détection à* n *entrées par traitement quadratique et intégration forte.* Note (*) de M. **Pierre-Yves Arquès**, transmise par M. Louis Néel.

On établit la formule générale exprimant le rapport signal sur bruit à la sortie d'un système de détection, par traitement quadratique et intégration, à n entrées. On en déduit les systèmes optimaux avec ou sans contraintes. Les résultats connus antérieurement sont retrouvés en cas particuliers.

1. *Introduction.* — On sait optimaliser [(1) à (4)] les filtrages linéaires à l'entrée d'une somme-détection-intégration ou d'un corrélateur, pour des signaux aléatoires. On se pose le même problème pour un traitement quadratique quelconque à n entrées et l'on cherche de plus les systèmes quadratiques optimaux, c'est-à-dire à rapport signal sur bruit maximal. Les notations matricielles employées sont conformes à (5); l'indice D placé devant elle indique une matrice diagonalisée.

2. *Rapport signal sur bruit de sortie.* — Le système de traitement quadratique à n entrées considéré est constitué de trois étages : un traitement linéaire à n entrées et m sorties, formé de nm filtres linéaires, homogènes, de gain $G_{ij}(\nu)$, et représenté par une matrice $G(\nu)$ $m|n$; puis un traitement quadratique à m entrées et une sortie, représenté par une matrice « de multiplication », q, $m|m$, symétrique, à éléments constants réels; en sortie un filtrage d'intégration de gain $G_I(\nu)$ et de réponse percussionnelle $R_I(t)$. $V_0(t)$ étant la matrice colonne fonction d'entrée, et $R(t)$ la matrice des réponses percussionnelles des filtrages d'entrée, la fonction de sortie sera, en représentant par $\star$ le produit de convolution de deux fonctions ou de deux matrices :

$$V_3(t) = R_I(t) \star [(R(t) \star V_0(t))^+ q (R(t) \star V_0(t))]. \tag{1}$$

Le rapport signal sur bruit de sortie est défini (1) par

$$\left[\frac{S}{B}\right]_S = \frac{E\{V_{3,S+B}\} - E\{V_{3,B}\}}{[E\{V_{3,B}^2\} - E^2\{V_{3,B}\}]^{\frac{1}{2}}}, \tag{2}$$

où les indices S et B sont relatifs au signal et au bruit. On supposera désormais les signaux et les bruits sur les n entrées aléatoires, réels, gaussiens, stationnaires et centrés et les filtres à réponse percussionnelle réelle. On a alors

$$\left[\frac{S}{B}\right]_S^2 = \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{tr}[(\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu))\, J(\nu, 0)]\, d\nu\right]^2}{2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{tr}[\gamma_B(\nu')\, J(\nu', \nu)\, \gamma_B^+(\nu' - \nu)\, J^+(\nu', \nu)]\, d\nu'\, d\nu} \tag{3}$$

dans lequel $\gamma(\nu)$ représente la matrice des distributions spectrales d'intercorrélation à l'entrée pour les fonctions bruit ou signal plus bruit suivant l'indice; $J(\nu', \nu)$ est une matrice caractéristique du système telle que

$$J(\nu', \nu) = G^{+}(\nu')\, q\, G(\nu' - \nu)\, G_I(\nu). \tag{4}$$

Si l'intégration à la sortie du système est forte, c'est-à-dire si la fonction d'entrée de l'intégrateur est à corrélation microscopique devant la mémoire de l'intégrateur, le système est représenté par la matrice

$$Q(\nu) = G^{+}(\nu)\, q\, G(\nu) \tag{5}$$

et le rapport signal sur bruit s'écrit

$$\left[\frac{S}{B}\right]_S^2 = \frac{T\left[\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{tr}[(\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu))\, Q(\nu)]\, d\nu\right]^2}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{tr}[(\gamma_B(\nu)\, Q(\nu))^2]\, d\nu}, \tag{6}$$

où T est une constante caractéristique du filtre d'intégration telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |G_I(\nu)|^2\, d\nu = \frac{1}{2T} G_I^2(0) \tag{7}$$

($T = RC$ pour un intégrateur R-C).

3. *Systèmes quadratiques à intégration forte optimaux.* — On suppose écartés la solution $Q(\nu) = 0$ pour tout ν, qui ne présente aucun intérêt pratique, et le cas $\det\gamma_B(\nu) = 0$ sur un domaine de fréquence de mesure non nulle (ce dernier conduit à un rapport $[S/B]_S$ infini ou ramène au cas $\det\gamma_B(\nu) \neq 0$ presque partout).

Si l'on ne lui impose aucune contrainte, un système quadratique à n entrées, à intégration forte, optimal, pour un ensemble de bruits et signaux réels, gaussiens, stationnaires et centrés, définis par les matrices $\gamma_B(\nu)$ et $\gamma_{S+B}(\nu)$ (avec $\det\gamma_B(\nu) \neq 0$ presque partout) est déterminé par

$$Q(\nu) = K\gamma_B^{-1}(\nu)\, [\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu)]\, \gamma_B^{-1}(\nu) \tag{8}$$

pour tout ν tel que $\det\gamma_B(\nu) \neq 0$. K est une constante réelle arbitraire non nulle. Si les bruits sont indépendants des signaux à l'entrée, $(\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu))$ devient $\gamma_S(\nu)$. Le rapport $[S/B]_S$ correspondant à (8) est

$$\left[\frac{S}{B}\right]_{S,\,\mathrm{Max}}^2 = T\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{tr}[[(\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu))\, \gamma_B^{-1}(\nu)]^2]\, d\nu. \tag{9}$$

Si l'on se donne des contraintes sur le système on ne peut pas toujours rendre $Q(\nu)$ optimale vis-à-vis des fonctions d'entrée. Si q est donnée, la matrice $G(\nu)$ optimale satisfait, K étant une constante réelle non nulle arbitraire, à l'équation matricielle (optimum sous réserve des contraintes)

$$\left[\gamma_{S+B}(\nu) - \gamma_B(\nu) - \frac{1}{K}\gamma_B(\nu)\, G^{+}(\nu)\, q\, G(\nu)\, \gamma_B(\nu)\right] G^{+}(\nu)\, q = 0. \tag{10}$$

Si l'on s'impose q et certains $G_{ij}(\nu)$ identiquement nuls, $G(\nu)$ optimale satisfera un système d'équations déduit de (10) en tenant compte des G_{ij} nuls (termes et équations correspondant aux G_{ij} nuls à supprimer). Dans ces deux derniers cas, le rapport $[S/B]_S$ sera

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{S,\max}=\frac{T}{K}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{tr}[(\gamma_{S+B}(\nu)-\gamma_B(\nu))\,Q(\nu)]\,d\nu. \tag{11}$$

4. *Forme des systèmes optimaux.* — La matrice $Q(\nu)$ hermitique, d'un système optimal sans contrainte, a même rang et même signature que la matrice hermitique $[\gamma_{S+B}(\nu)-\gamma_B(\nu)]$ (les signes des valeurs caractéristiques de cette dernière, qui sont réelles, étant supposés invariants dans le domaine de ν considéré, qu'on suppose ici être $]-\infty, +\infty[$). Si r et r' sont les rangs et (p, n) et (p', n') les signatures de q et $(\gamma_{S+B}-\gamma_B)$, à partir de toute matrice symétrique réelle telle que $r \geqq r'$ et $(p \geqq p'$ et $n \geqq n')$ ou $(p \geqq n'$ et $n \geqq p')$ on pourra réaliser au moins un système quadratique optimal. En particulier, un système optimal sera

$$G(\nu)={}_D\gamma^{\frac{1}{2}}_{S,B}(\nu)\,v^{+}(\nu)\,\gamma_B^{-1}(\nu) \qquad \text{et} \qquad q=KS, \tag{12}$$

où $v(\nu)$ unitaire, ${}_D\gamma_{S,B}(\nu)$ et ${}_D\gamma^{1/2}_{S,B}(\nu)$ diagonales, $n|n$, telles que

$$v^{+}(\nu)\,[\gamma_{S+B}(\nu)-\gamma_B(\nu)]\,v(\nu)={}_D\gamma_{S,B}(\nu)={}_D\gamma^{\frac{1}{2}}_{S,B}(\nu)\,S\,{}_D\gamma^{\frac{1}{2}}_{S,B}(\nu), \tag{13}$$

S matrice diagonale $n|n$ dont les éléments de la diagonale principale sont 1, -1, ou 0, suivant le signe de la valeur caractéristique correspondante de ${}_D\gamma_{S,B}(\nu)$.

Si $\gamma_{S+B}-\gamma_B$ a seulement m valeurs caractéristiques non identiquement nulles, le système précédent se réduit à une matrice q, $m|m$, et une matrice $G(\nu)$, $m|n$. Si les bruits sont indépendants des signaux, S est la matrice unité I, et si, en outre, les signaux sont identiques sur les n entrées, (12) devient un système somme-détection-intégration déjà trouvé dans [3].

Si q est donnée mais est telle qu'elle permet de construire un système optimal, $G(\nu)$ à adjoindre pour cela sera

$$G(\nu)=w\,a\,{}_D\gamma^{\frac{1}{2}}_{S,B}(\nu)\,v^{+}(\nu)\,\gamma_B^{-1}(\nu), \tag{14}$$

où les matrices w orthogonale et a diagonale réelle sont telles que

$$\tilde{w}\,q\,w={}_Dq \qquad \text{et} \qquad KS=\pm\,\tilde{a}\,{}_Dq\,a. \tag{15}$$

Si q est une matrice de corrélation « intraclasse » $n|n$ (composée de 1 partout sauf la diagonale principale composée de zéros) et si l'on impose à $G(\nu)$ d'être diagonale, $G(\nu)$ optimale est donnée par (10) en tenant compte des G_{ij} nuls. Pour $n=2$, on obtient

$$G_1^{*}\,G_2=K\,\frac{\gamma_{B,11}\gamma_{B,22}[\gamma_{S+B,12}-\gamma_{B,12}]-\gamma^2_{B,12}[\gamma_{S+B,21}-\gamma_{B,21}]}{\gamma^2_{B,11}\,\gamma^2_{B,22}-\gamma^2_{B,12}\,\gamma^2_{B,21}} \tag{16}$$

qui donne comme cas particuliers les résultats de ([4]). Pour n quelconque, des bruits indépendants des signaux et entre eux, des signaux identiques sur les n entrées, on obtient

$$G_i(\nu) = K^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma_{S,ij}^{\frac{1}{2}}(\nu)}{\gamma_{B,ii}(\nu)}, \tag{17}$$

avec

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{S.\max} = T\int_{-\infty}^{+\infty} \gamma^2_{S,ij}(\nu)\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\gamma_{B,ii}(\nu)}\right)^2 - \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\gamma^2_{B,ii}(\nu)}\right] d\nu. \tag{18}$$

On peut déterminer une matrice complète de filtrage $G(\nu)$ qui, adjointe à cette matrice q, donne les performances de la somme-détection-intégration pour un signal identique sur les n entrées indépendant des bruits :

$$\text{pour } n = 2 : \quad G(\nu) = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} \frac{\gamma_{S,ij}^{\frac{1}{2}}(\nu)}{\det\gamma_B(\nu)} \begin{bmatrix} \gamma_{B,21} - \gamma_{B,22} & \gamma_{B,12} - \gamma_{B,11} \\ \gamma_{B,21} - \gamma_{B,22} & \gamma_{B,12} - \gamma_{B,11} \end{bmatrix}. \tag{19}$$

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson, Paris, 1960.

([2]) P. Rudnick, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 140.

([3]) B. Picinbono et J. De Suzo Barba, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 290.

([4]) B. Picinbono et J. De Suzo Barba, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2581.

([5]) Symboles du Calcul matriciel : A. F. N. O. R. NF X 02-110, avril 1962.

(*Centre d'Étude des Phénomènes aléatoires, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

ÉLASTICITÉ. — *Force concentrée agissant au sein d'un semi-espace élastique, homogène, isotrope, limité par un plan dont les points restent fixes.* Note (*) de MM. **Pham The Lai** et **Jean Mandel**, présentée par M. Albert Caquot.

Les auteurs donnent la solution explicite du problème en utilisant la méthode des équations intégrales.

L'espace étant rapporté à trois axes rectangulaires $Ox_1x_2x_3$, on considère un corps élastique, homogène, isotrope, de coefficients de Lamé λ, μ, occupant le semi-espace $D(x_1 > 0)$ limité par le plan $S(x_1 = 0)$. Les trois composantes u_1, u_2, u_3 du déplacement sont maintenues nulles en tout point du plan S et une force ponctuelle F est appliquée en un point y de D. On cherche à calculer le déplacement $u(x, y)$ en un autre point x de D.

On introduit :

a. La matrice de Somigliana (où r = distance x, y) :

$$\mathbf{E}(x, y) = (E_{ij}(x, y)),$$

$$E_{ij}(x, y) = \frac{1}{2\mu(\lambda+\mu)}\left[(\lambda + 3\mu)\,\delta_{ij} + (\lambda+\mu)\frac{\partial r}{\partial x_i}\frac{\partial r}{\partial x_j}\right]\frac{1}{r}$$

qui fait connaître, par

$$\vec{u}(x, y) = \mathbf{E}(x, y).\frac{\vec{F}(y)}{4\pi} \tag{1}$$

le déplacement produit au point x par la force ponctuelle F appliquée au point y lorsque le milieu élastique occupe l'espace complet.

b. La matrice de Basheleshvili ([1]) (où ρ = distance ξ, x) :

$$\mathbf{K}(x, \xi) = (K_{ij}(x, \xi)),$$

$$K_{ij}(x, \xi) = \frac{1}{\lambda + 3\mu}\left[2\mu\delta_{ij} + 3(\lambda+\mu)\frac{\partial \rho}{\partial \xi_i}\frac{\partial \rho}{\partial \xi_i}\right]\frac{x_1}{\rho^3}$$

qui fait connaître, par

$$\vec{u}(x, y) = \mathbf{K}(x, \xi).\frac{\vec{u}(\xi)}{2\pi} \tag{2}$$

le déplacement produit au point x de D, lorsqu'on impose un déplacement donné $\vec{u}(\xi)$ au point ξ du plan limite, les autres points de ce plan restant fixes.

La solution (1) donne sur le plan limite de D des déplacements $\vec{u}(\xi) = \mathbf{E}(\xi, y).(\vec{F}/4\pi)$. Pour obtenir le déplacement $\vec{u}(x, y)$ dans le

cas du semi-espace, il faut retrancher de $\mathbf{E}(x, y).(\vec{F}/4\pi)$ les déplacements correspondant en x, selon la relation (2), à ces déplacements $\vec{u}(\xi)$, d'où

$$\vec{u}(x, y) = \mathbf{G}(x, y).\frac{\vec{F}}{4\pi}$$

en posant

$$\mathbf{G}(x, y) = \mathbf{E}(x, y) - \frac{1}{2\pi}\iint_S \mathbf{K}(x, \xi).\mathbf{E}(\xi, y)\, dS_\xi. \tag{3}$$

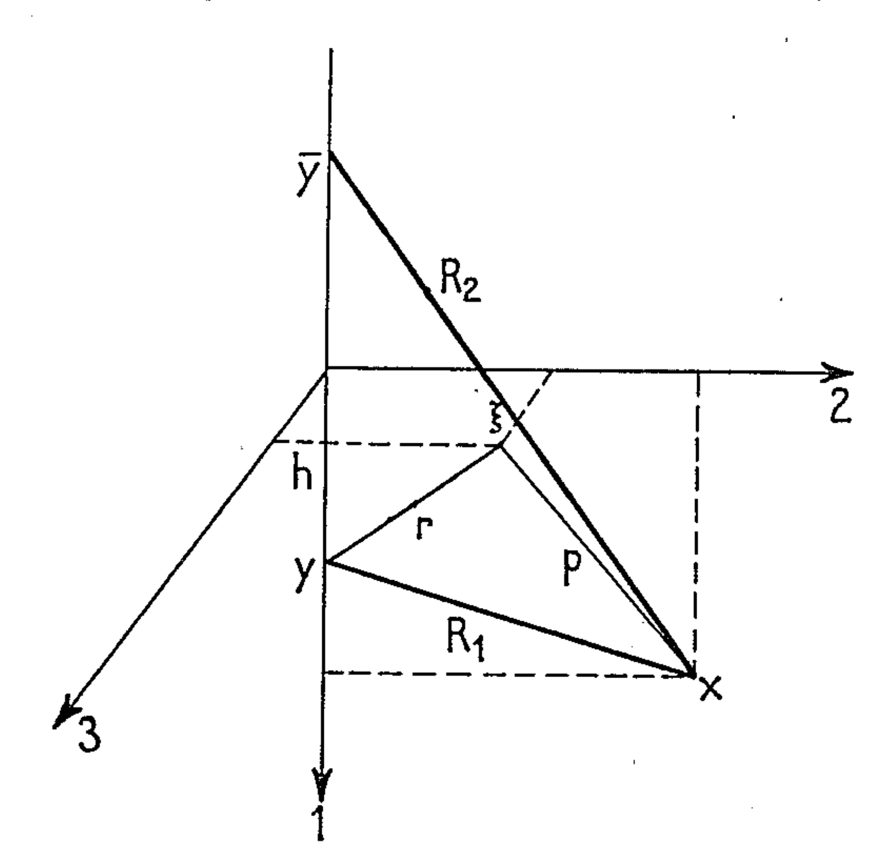
D'après un théorème démontré par Kupradze [1] pour un domaine connexe borné, mais facilement généralisable au cas du semi-espace, le second terme du second membre de (3) tend vers $\mathbf{E}(\xi, y)$ lorsque x tend vers un point ξ du plan S, de sorte que la condition : $\vec{u}(\xi, y) = 0$ est bien vérifiée.

L'intégration se simplifie si l'on introduit le point $\bar{y}$ symétrique de y par rapport au plan S.

Les coordonnées des points x, y, $\bar{y}$, ξ sont notées :

$$x : (x_1\ x_2, x_3);\quad y : (h, 0, 0);\quad \bar{y} : (-h, 0, 0);\quad \xi : (0, \xi_2, \xi_3)$$

On note $R_1(x, y)$; $R_2(x, y)$; $\rho(x, \xi)$; $r(y, \xi)$ les distances des couples de points respectifs. On désigne par R la distance du point x à l'axe Ox_1.



Enfin pour l'intégration on utilise le lemme suivant :

$$\iint_S \frac{d\xi_2\, d\xi_3}{r(y, \xi)\, \rho^3(\xi, x)} = \frac{2\pi}{x_1 R_2(x, \bar{y})}.$$

Pour établir ce lemme, on suppose $x_3 = 0$. On effectue le changement de variable $(\xi_2, \xi_3) \to (\xi_2, \lambda)$ avec $\rho = \lambda r$ et l'on intègre d'abord par rapport à ξ_2. Les résultats sont les suivants.

1° *Force perpendiculaire au plan limite* (*direction* Ox_1). — En coordonnées cylindriques (x_1, R, θ) on obtient pour les composantes du déplacement

(pour une force $F = 4\pi$)

$$
(4)\quad
\left\{
\begin{aligned}
u_1 = G_{11} &= \frac{\lambda + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) + \frac{\lambda + \mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left[\frac{(x_1 - h)^2}{R_1^3} - \frac{(x_1 + h)^2}{R_2^3}\right] \\
&\quad + \frac{(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1}{R_2^3} - \frac{3(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1(x_1 + h)^2}{R_2^5}, \\
u_R = G_{R1} &= \frac{\lambda + \mu)}{2\mu(\lambda + 2\mu)}(x_1 - h)\,R\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) \\
&\quad - \frac{3(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1 R(x_1 + h)}{R_2^5}.
\end{aligned}
\right.
$$

On en déduit les contraintes, en particulier pour une facette perpendiculaire à Ox_1

$$
(5)\quad
\left\{
\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \frac{-\mu}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{x_1 - h}{R_1^3} - \frac{x_1 + h}{R_2^3}\right) - \frac{3(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}\left[\frac{(x_1 - h)^3}{R_1^5} - \frac{(x_1 + h)^3}{R_2^5}\right] \\
&\quad + \frac{2\mu(\lambda + \mu)h}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left[\frac{1}{R_2^3} - \frac{3(x_1 + h)^2}{R_2^5}\right] \\
&\quad - \frac{6(\lambda + \mu)^2 hx_1(x_1 + h)}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left[\frac{3}{R_2^5} - \frac{5(x_1 + h)^2}{R_2^7}\right], \\
\sigma_{1R} &= \frac{-\mu R}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) - \frac{3(\lambda + \mu)R}{\lambda + 2\mu}\left[\frac{(x_1 - h)^2}{R_1^5} - \frac{(x_1 + h)^2}{R_2^5}\right] \\
&\quad - \frac{6(\lambda + \mu)}{\lambda + 3\mu}\,\frac{hR(x_1 + h)}{R_2^5} - \frac{6(\lambda + \mu)^2 hx_1 R}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left[\frac{1}{R_2^5} - \frac{5(x_1 + h)^2}{R_2^7}\right].
\end{aligned}
\right.
$$

2° *Force parallèle à* Ox_2. — Les coordonnées du déplacement sont (pour $F = 4\pi$)

$$
(6)\quad
\left\{
\begin{aligned}
u_1 &= \frac{(\lambda + \mu)(x_1 - h)x_2}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) + \frac{3(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1x_2(h + x_1)}{R_2^5}, \\
u_2 &= \frac{\lambda + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) + \frac{(\lambda + \mu)x_2^2}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) \\
&\quad - \frac{(\lambda + \mu)^2 hx_1}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left(\frac{1}{R_2^3} - \frac{3x_2^2}{R_2^5}\right), \\
u_3 &= \frac{(\lambda + \mu)x_2x_3}{2\mu(\lambda + 2\mu}\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) + \frac{3(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1x_2x_3}{R_2^5}.
\end{aligned}
\right.
$$

Sur une facette perpendiculaire à Ox_1, les contraintes sont

$$
(7)\quad
\left\{
\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \frac{\mu x_2}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right) - \frac{3(\lambda + \mu)x_2}{\lambda + 2\mu}\left[\frac{(x_1 - h)^2}{R_1^5} - \frac{x_1 + h)^2}{R_2^5}\right] \\
&\quad - \frac{6(\lambda + \mu)}{\lambda + 3\mu}\,\frac{hx_2(x_1 + h)}{R_2^5} + \frac{6(\lambda + \mu)^2 hx_1x_2}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left[\frac{1}{R_2^5} - \frac{5(x_1 + h)^2}{R_2^7}\right], \\
\sigma_{21} &= \frac{-\mu}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{x_1 - h}{R_1^3} - \frac{x_1 + h}{R_2^3}\right) - \frac{3(\lambda + \mu)x_2^2}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{x_1 - h}{R_1^5} - \frac{x_1 + h}{R_2^5}\right) \\
&\quad + \frac{2\mu(\lambda + \mu)h}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left(\frac{1}{R_2^3} - \frac{3x_2^2}{R_2^5}\right) + \frac{6(\lambda + \mu)^2 hx_1(x_1 + h)}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\left(\frac{1}{R_2^5} - \frac{5x_2^2}{R_2^7}\right), \\
\sigma_{31} &= -\frac{3(\lambda + \mu)x_2x_3}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{x_1 - h}{R_1^5} - \frac{x_1 + h}{R_2^5}\right) - \frac{6\mu(\lambda + \mu)}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu}\,\frac{hx_2x_3}{R_2^5} \\
&\quad - \frac{30(\lambda + \mu)^2}{(\lambda + 2\mu)(\lambda + 3\mu)}\,\frac{hx_1x_2x_3(x_1 + h)}{R_2^7}.
\end{aligned}
\right.
$$

A titre d'exemple, la solution précédente permet de calculer les contraintes et déplacements produits dans un milieu élastique par une plaque d'ancrage en forme de disque circulaire rigide de rayon a, parallèle à une paroi plane rigide indéfinie distante de h de son plan. La plaque étant soumise à une force F dirigée suivant son axe Ox_1, le déplacement de son centre est de la forme

$$u_1 = \frac{1}{\lambda + 2\mu} \frac{F}{a} f\left(\frac{h}{a}\right),$$

avec $f = (\lambda + 3\mu)/16\mu$ pour $h/a = \infty$ et $f = (1/\pi)(h/a)$ pour h/a très petit.

D'après l'expression (5) de σ_{11} : Dans le cas $h/a = \infty$, chacune des faces du disque est soumise de la part du milieu à une force égale à $-F/2$ (traction sur une face, compression sur l'autre), tandis que, dans le cas où h/a est très petit, la face tournée vers la paroi supporte la totalité de l'action F. Les formules (5) permettent aussi de calculer les contraintes d'arrachement ou de cisaillement s'exerçant entre le milieu et la paroi.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) KUPRADZE, *Progress in Solids Mechanics*, 3.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

VISCOPLASTICITÉ. — *Sur l'hésitation du fluage.*

Note (*) de M. **Louis Brun**, présentée par M. Albert Caquot.

Une loi simple de comportement élastoviscoplastique rend compte qualitativement du phénomène de l'hésitation qu'on observe dans des expériences de fluage de fils de plomb ou de cuivre.

On adopte les notations et hypothèses suivantes : σ, tension; ε, déformation; E, module d'Young; G, k, constantes. ε se met sous la forme

$$\varepsilon = \varepsilon' + \frac{\sigma}{E}.$$

Si l'on pose

(1) $$\sigma = \sigma_M + \sigma_P \qquad (\sigma \leq k);$$

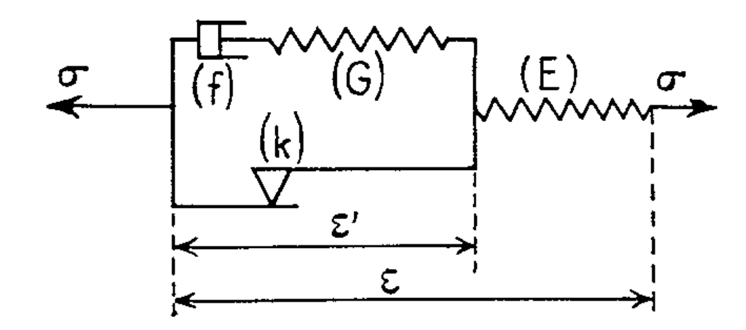
la relation entre ε' et σ est déterminée de proche en proche par l'équation différentielle

(2) $$\dot{\varepsilon}' = \frac{\dot{\sigma}_M}{G} + f(\sigma_M), \qquad \text{où } f(o) = o \text{ et } xf(x) > o, \quad \forall x \neq o$$

et les conditions

(3) $$\begin{cases} \sigma_P \dot{\varepsilon}' > o & \rightleftharpoons \quad |\sigma_P| = k \quad \text{et} \quad \dot{\sigma}_P = o; \\ \dot{\varepsilon}' = o & \rightleftharpoons \quad |\sigma_P| < k \quad \text{ou} \quad \sigma_P \dot{\sigma}_P < o. \end{cases}$$

Le modèle ci-dessous dit de Schwedoff donne une image de la loi de comportement.



On suppose que $\sigma(t) \geq o$, $\forall t$. Le fil étant en évolution viscoplastique, c'est-à-dire

(4) $$\dot{\varepsilon}'^- > o, \qquad \text{donc} \quad \sigma_P^- = k,$$

on se donne en $t = o$ une discontinuité de première espèce de la force

$$[\sigma] = \sigma^+ - \sigma^-.$$

De (2) découle la relation

(5) $$[\varepsilon'] = \frac{[\sigma_M]}{G}.$$

On en déduit par (4) et (3) que si $[\varepsilon'] > o$, on a $[\sigma_P] = o$, d'où, par (1) et (5), $[\sigma] > o$.

Par conséquent, si $[\sigma] < 0$, on a $[\varepsilon'] \leqq 0$, d'où par (3), $[\sigma_P] < 0$ et par suite $\sigma_P^+ < k$. Il en résulte que pendant un certain temps tout au moins, si $\sigma(t)$ est fonction continue pour $t > 0$, on aura $\dot{\varepsilon}' \leqq 0$.

En particulier, supposons $\sigma(t) = \text{Cte} \ (> 0)$ pour $t > 0$, d'où

$$(6) \qquad \dot{\sigma}_P + \dot{\sigma}_M = 0.$$

Dans ce cas, pour $t > 0$ on aura pendant un certain temps $\dot{\varepsilon}' = 0$. En effet,

$$\dot{\varepsilon} < 0 \overset{(3)}{\rightarrow} \sigma_P = -k \overset{(6)}{\rightarrow} \dot{\sigma}_M = 0 \overset{(2)}{\rightarrow} f(\sigma_M) < 0 \rightarrow \sigma_M < 0 \rightarrow \sigma < -k,$$

ce qui est contraire à l'hypothèse $\sigma > 0$. Donc $\dot{\varepsilon}' = 0$: il y a arrêt du fluage.

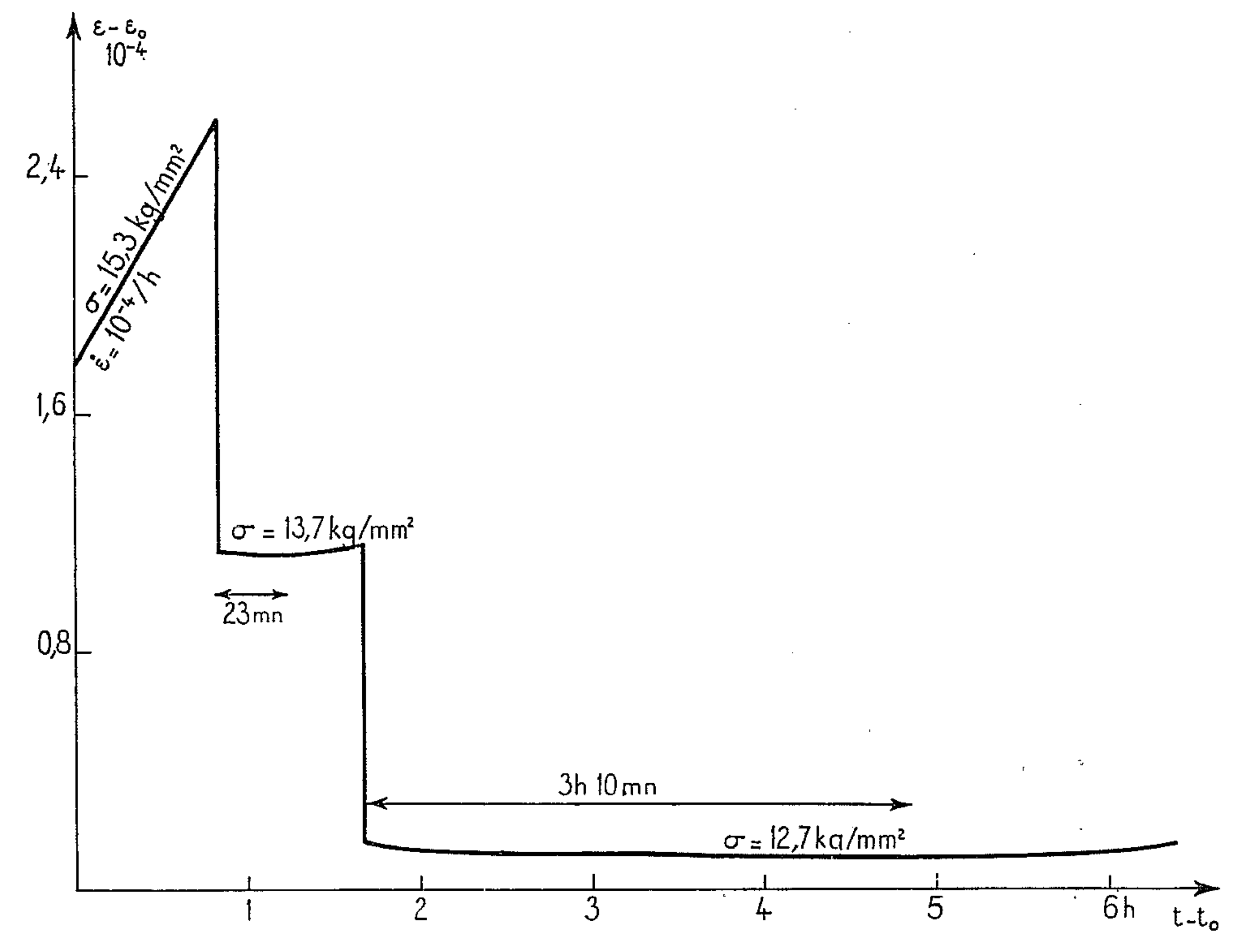
$\dot{\varepsilon}'$ reste nul pendant tout le temps θ, où σ_P reste inférieur à k. Pour $t < \theta$, on a par (2)

$$t = -\frac{1}{G}\int_{\sigma_M^+}^{\sigma_M} \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{G}\int_{\sigma_P^+}^{\sigma_P} \frac{dx}{f(\sigma^+ - x)}.$$

Si $\sigma^+ < k$, σ_P n'atteint jamais la valeur k : $\theta = +\infty$.

Si $\sigma^+ > k$, on a $\theta < +\infty$. L'écoulement reprend pour $t > \theta$.

Ce phénomène porte le nom d' « hésitation ». Carreker et coll. ([1]) ainsi que Onat et Wang ([2]) l'ont observé lors d'expériences sur des fils de plomb. A. Zaoui (laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique) l'a mis en évidence sur des fils de cuivre à température ordinaire (cf. *fig.*).



Le fil de cuivre de 0,5 mm de diamètre initialement en fluage établi sous une traction de 15,3 kg/mm² est déchargé à 13,7 kg/mm², puis à 12 kg/mm². L'hésitation est chaque fois précédée d'une légère recouvrance que l'étude présente laisse de côté.

Une loi de comportement plus générale permettrait d'établir que :

— l'hésitation se produit avec des degrés variés de netteté allant jusqu'à une recouvrance partielle;

— elle peut n'avoir pas lieu en dessous d'une certaine amplitude de décharge.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) CARREKER, LESCHEN et LUBAHN, *Transient plastic deformation*, American Institute of Mining and Metallurgical Engineer Technical Publication, n° 2477, septembre 1948.

(2) ONAT et WANG, *The effect of incremental loading on creep behavior of metals* (*Creep in Structures*, Springer Verlag, 1962, p. 132).

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Étude des concentrations pariétales avec une couche limite laminaire figée et réaction chimique catalysée à la paroi. Phénomène du sillage catalytique.* Note (*) de

MM. **Gérard Lassau** et **Bernard Le Fur**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Soit un écoulement gazeux non en équilibre le long d'une plaque plane recouverte d'un catalyseur qui permet le passage à l'équilibre dans les conditions de température et de pression à la paroi. Supposons que le mélange gazeux soit composé de deux corps A et B entre lesquels peut exister la relation d'équilibre $A \rightleftharpoons B$. Supposons, en outre, que la réaction de passage à l'équilibre s'effectue sans changement de volume et que les propriétés physiques du mélange A et B sont indépendantes de la concentration et de la température.

Alors, si nous désignons par U_∞ la vitesse au loin, par L la longueur caractéristique de la plaque, par D le coefficient de diffusion, les équations aux dérivées partielles auxquelles obéissent les concentrations $a(x, y)$ et $b(x, y)$ des constituants A et B à l'intérieur de la couche limite laminaire sont, dans le cas où le nombre de Péclet $U_\infty L/D$ est grand devant l'unité,

$$u\frac{\partial a}{\partial x}+v\frac{\partial b}{\partial y}=D\frac{\partial^2 a}{\partial y^2}, \tag{1}$$

$$u\frac{\partial b}{\partial x}+v\frac{\partial b}{\partial y}=D\frac{\partial^2 b}{\partial y^2}. \tag{2}$$

La densité de flux de masse du corps A suivant la direction normale à la plaque est donnée par la loi

$$\varphi_A=-D\frac{\partial a}{\partial y}. \tag{3}$$

La condition à la paroi est obtenue en écrivant l'égalité entre la densité de flux de masse due à la diffusion et la densité de flux due à la loi cinétique de la réaction chimique

$$(\varphi_A)_P=-(k_d a_P-k_i b_P), \tag{4}$$

avec

$$(\varphi_B)_P=-(\varphi_A)_P; \tag{5}$$

k_d et k_i sont respectivement les constantes des réactions directe et inverse.

Les deux autres conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} \text{pour } y\to\infty : & a\to a_\infty, \quad b\to b_\infty; \\ \text{pour } x=0 : & a=a_\infty, \quad b=b_\infty. \end{cases} \tag{6}$$

Puisque, par hypothèse, la masse volumique ρ du mélange ne dépend pas de la concentration,

$$a+b=\rho, \tag{7}$$

les équations (4) et (7) donnent, pour la concentration à l'équilibre,

$$a_{\text{éq}} = \frac{k_i \rho}{k_d + k_i}. \tag{8}$$

Introduisons les grandeurs réduites : $\varphi^* = \varphi_A / u_\infty (a_{\text{éq}} - a_\infty)$

$$a^* = \frac{a_{\text{éq}} - a}{a_{\text{éq}} - a_\infty}, \qquad u^* = \frac{u}{u_\infty}, \qquad v^* = \frac{v}{u_\infty},$$

$$x^* = \frac{x u_\infty}{\nu}, \qquad y^* = \frac{y u_\infty}{\nu}.$$

Si nous prenons en considération les nombres de Schmidt et de Damkohler,

$$\mathcal{S} = \frac{\nu}{D}, \qquad \mathcal{D} = \frac{k_d + k_i}{U_\infty}, \tag{9}$$

l'équation (1) devient

$$u^* \frac{\partial a^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial a^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\mathcal{S}} \frac{\partial^2 a^*}{\partial y^{*2}}, \tag{10}$$

avec les conditions aux limites

$$\begin{cases} \text{pour } y = 0 : & \varphi^* = \dfrac{1}{\mathcal{S}} \dfrac{\partial a^*}{\partial y^*} = \mathcal{D} a^* ; \\ \text{pour } y \to \infty : & a^* \to 1 ; \\ \text{pour } x = 0 : & a^* = 1. \end{cases} \tag{11}$$

2. L'équation différentielle à laquelle obéit la variable réduite a^* présente une analogie avec l'équation de la température $T(x, y)$ sur une plaque plane chauffée, si l'on suppose que les propriétés physiques du fluide sont constantes, que les termes dus respectivement au gradient de pression et au frottement visqueux sont négligeables devant le terme de conduction thermique et que le nombre de Reynolds est grand devant 1 ; dans ce cas, l'équation de la température s'écrit, en effet,

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \tag{12}$$

Les solutions des équations (10) et (12) seront semblables, si les conditions à la paroi sont semblables. Une relation entre le flux de chaleur à la paroi et la température de paroi a déjà été donnée ([1]) : si $T_p(x)$ est la température à la paroi, T_∞ la température dans l'écoulement gazeux et $\tau_p(x)$ une valeur approchée de la contrainte à la paroi, la relation qui lie $T_p(x)$ à $\varphi_p(x)$ (densité de flux de chaleur à la paroi) est donnée par la formule approchée

$$T_p(x) - T_\infty = \frac{\mathcal{P}^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) c_p (\mu\rho)^{\frac{1}{3}}} \int_0^x \left[\int_{x'}^x (\tau_p(x''))^{\frac{1}{2}} dx'' \right]^{-\frac{2}{3}} \varphi_p(x')\, dx', \tag{13}$$

où $\mathcal{P}$ est le nombre de Prandtl.

Cette équation intégrale est vérifiée à 1 % près pour un nombre de Prandtl égal à 0,71; elle est très voisine de la solution asymptotique correspondant à un nombre de Prandtl infini.

Dans le cas d'une réaction du type (4), réduite en (10), l'analogie thermique sera donnée par une plaque plane chauffante maintenue à une température constante T_0 et recouverte d'une feuille isolante e et de conductibilité λ_s. La densité de flux de chaleur à la paroi est proportionnelle à la température de la paroi

$$\varphi_p(x) = \frac{\lambda_s}{e}[T_0 - T_p(x)]. \tag{14}$$

La valeur approchée de la contrainte à la paroi est [1]

$$\tau_p = \frac{3^{\frac{1}{4}}}{2^{\frac{7}{4}}}\left(\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\right)^{\frac{3}{4}} \rho U_\infty^2 \sqrt{\frac{\nu}{u_\infty x}}. \tag{15}$$

Avec le changement de variable

$$\frac{T_0 - T_p(x)}{T_0 - T_\infty} = T^*,$$

les équations de transport de chaleur et de masse se déduisent l'une de l'autre en remplaçant

$$T^* \text{ par } a^*, \quad \frac{\lambda}{\rho c_p} \text{ par } D, \quad \frac{\lambda_s}{e\rho c_p} \text{ par } k_l + k_d, \quad \mathfrak{T} \text{ par } \mathfrak{S}. \tag{16}$$

L'équation (13) devient ainsi :

$$a^*(x) = 1 - \frac{E}{4\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \frac{1}{x^{*\frac{1}{2}}} \int_0^{x^*} \left[1 - \left(\frac{x'^*}{x^*}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{-\frac{2}{3}} \frac{\varphi^*(x'^*)}{\mathcal{D}} dx'^*, \tag{17}$$

où

$$E = \frac{12^{\frac{1}{3}}}{0{,}311^{\frac{1}{3}}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \mathcal{D}\mathfrak{S}^{\frac{2}{3}} \quad \text{et} \quad \varphi^*(x^*) = \mathcal{D} a^*(x^*). \tag{18}$$

L'équation (17) avec la condition (18) est une intégrale de Volterra de seconde espèce que nous avons résolue par la méthode classique : le résultat

$$a^*(x^*) = a_0(x^*) + K a_1(x^*) + \ldots + K^n a_n(x^*) \tag{19}$$

est une série uniformément convergente, quel que soit le paramètre $K = -E/4\Gamma(4/3)\Gamma(2/3)$; les $a_n(x^*)$ s'obtiennent en identifiant terme à terme les coefficients en K^n. Il vient

$$a^*(x^*) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{3E}{2\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\right)^n \frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \frac{\Gamma\left[\left(\frac{2}{3}\right)(n+1)\right]}{n!} x^{*\frac{n}{2}}. \tag{20}$$

Nous retrouvons l'expression de la solution asymptotique donnée par Chambré et Acrivos [2] par une méthode différente, à un facteur multiplicatif près sur le coefficient E.

3. Supposons une réaction chimique catalytique s'effectuant dans une région dont tous les points sont au plus à une distance L du bord d'attaque; le flux de masse est nul en tout point d'abscisse x supérieure à L. L'intégrale (17) se décompose en deux parties, de o à L et de L à x, la deuxième étant nulle, puisque, dans cet intervalle, $\varphi_p^\star = 0$.

En posant $x'^\star/L^\star = \xi$, on a, pour $x^\star > L^\star$,

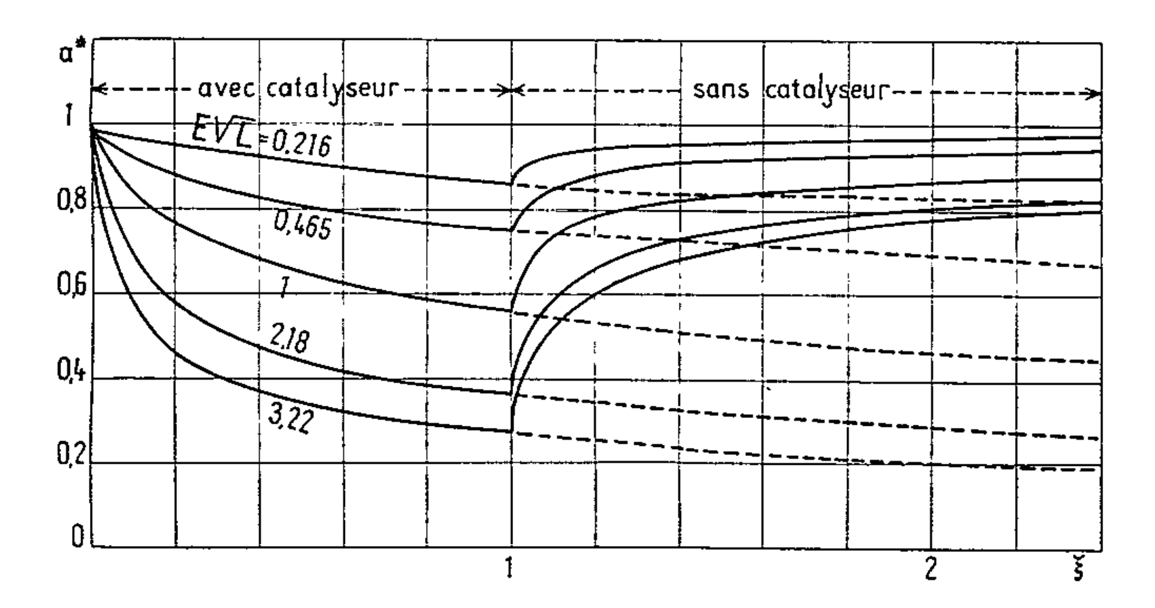
$$(24)\qquad a^\star(x^\star) = 1 - \frac{E\sqrt{L}}{4\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\left(\frac{L^\star}{x^\star}\right)^{\frac{1}{2}}\int_0^1\left[1-\left(\xi\frac{L^\star}{x^\star}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{-\frac{2}{3}} a^\star(\xi)\,d\xi.$$

A partir de (20) on trouve

$$a^\star(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\left(\frac{3EL^{\frac{1}{2}}}{2\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\right)^n\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}(n+1)\right)}{n!}\xi^{\frac{n}{2}}.$$

La solution du problème se réduit à l'intégration du produit du développement limité de

$$\left(1-\left(\xi\frac{L^\star}{x^\star}\right)^{\frac{3}{4}}\right)^{-\frac{2}{3}} \text{ par } a^\star(\xi).$$



Ces calculs ont été effectués sur machine. Les résultats donnant $a^\star$ en fonction de ξ ont été obtenus pour différentes valeurs de $E\sqrt{L}$ (*fig.* 1).

(*) Séance du 22 mars 1965.

[1] B. LE FUR, *Publ. Scient. Techn. Minist. de l'Air*, n° 383, 1962.

[2] P. L. CHAMBRE et A. ACRIVOS, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 11.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Meudon, Seine-et-Oise.*)

HYDRAULIQUE. — *Relations d'équivalence entre les éléments d'un réseau de distribution d'eau.* Note (*) de MM. **Yves Labye** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

1. *Relations d'équivalence simple.* — Considérons un élément de réseau d'extrémités M et M' avec le sens positif d'orientation de M vers M'. Cet élément sera équivalent à un tronçon (M — M') si Q, désignant le débit sortant en M', positif ou négatif suivant le sens de circulation, la quantité $Z_M - Z_{M'} = J_{MM'}(Q)$ vérifie la relation $J'_{MM'}(Q) > 0$, Z représente les charges et J la perte de charge. Une suite d'éléments (i) en série est elle-même équivalente à un tronçon si

$$Q_i - \varepsilon_i Q_{i+1} = \text{Cte}, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon_i = \pm 1$$

selon que i et $i+1$ ont des sens de circulation identiques ou opposés. C'est le cas d'un élément muni de prises dont les débits sont fixés quel que soit le sens positif adopté pour les tronçons.

Nous supposerons que toute pompe du réseau fonctionne sur la partie stable de sa caractéristique. Appelons $H(|Q|)$ la hauteur manométrique d'une pompe ayant pour extrémités M et M' et désignons par Q_S la racine de l'équation $[dH(Q)/dQ] = 0$. On obtient les relations suivantes avec la signification précédente de ε

$$\varepsilon Q > Q_S \quad \text{si} \quad Q_S > 0, \qquad \varepsilon Q > 0 \quad \text{si} \quad Q_S < 0;$$

$$Z_M - Z_{M'} - \varepsilon H(\varepsilon Q), \qquad \text{d'où} \quad \frac{d(Z_M - Z_{M'})}{dQ} = \frac{dH(\varepsilon Q)}{d(\varepsilon Q)} = -\frac{dH(|Q|)}{d(|Q|)} > 0$$

Il en résulte que cette pompe est équivalente à un tronçon (M — M'). Nous admettrons dans ce qui suit que M correspond à l'entrée de la pompe : ceci revient à faire $\varepsilon = +1$. Un élément sera dit terminal si une de ses extrémités réelles est située dans un puits à niveau variable ou une bâche à niveau constant.

Considérons ainsi la figure 1 avec les notations suivantes :

z désigne les altitudes, p, les pressions, v les vitesses;
A est le toit de la nappe alimentant le puits ($z_A = \text{Cte}$);
B la surface libre où $p = p_{atm} = 0$, $V = 0$;
h_1 la dénivellation entre A et B;
h_2 la perte de charge totale entre la surface libre et M.

On a

$$(1) \qquad \begin{cases} z_A - z_{M'} = h_1(Q) + h_2(Q) + J_{MM'}(Q), \\ \text{avec} \quad h'_i(Q) > 0 \quad (i = 1, 2, \ldots), \qquad J'_{MM'}(Q) > 0. \end{cases}$$

On en déduit

$$\frac{d(Z_0 - Z_{M'})}{dQ} > 0.$$

Si l'on remarque que pour une bâche à niveau constant, on a encore la relation (1) avec $h_1(Q) = 0$, on en déduit que tout élément terminal est équivalent à un tronçon (O — M′) le point O ayant pour charge $Z = 0$. Il revient au même de dire que l'extrémité O du tronçon équivalent (O—M′) est située dans une bâche à niveau constant $z = Z = 0$.

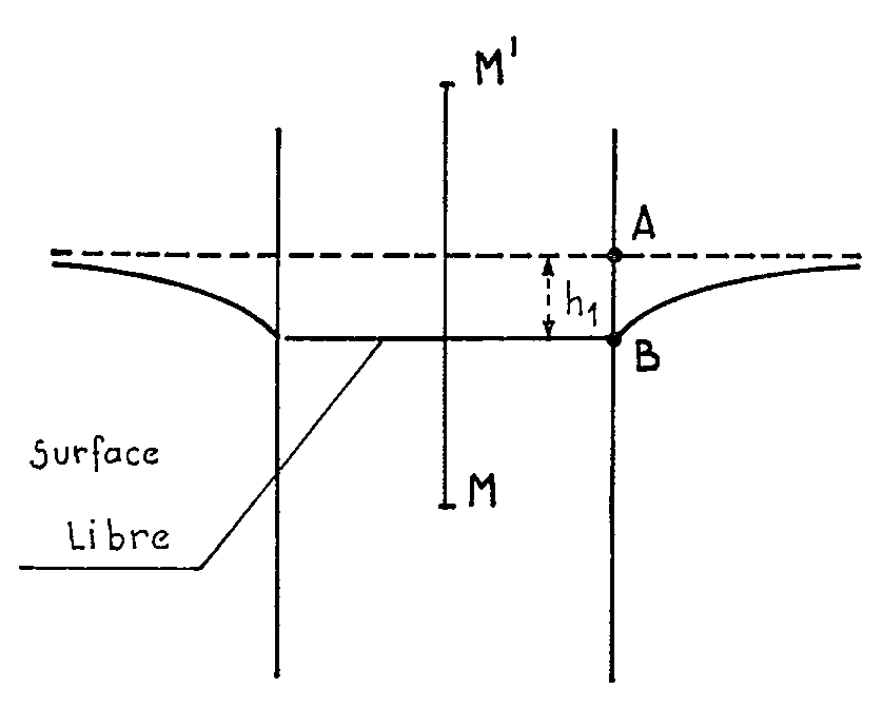


Fig. 1.

2. *Relation d'équivalence entre un réseau maillé et un tronçon.* — Considérons un réseau quelconque d'entrée M et de sortie M′. Un nœud quelconque K est l'extrémité commune à n_K tronçons ($n_K \geqq 2$) notés (i), l'autre extrémité étant en A_i. Q_i étant le débit du tronçon i, q_K sera le débit d'une prise située en K (*fig.* 2)

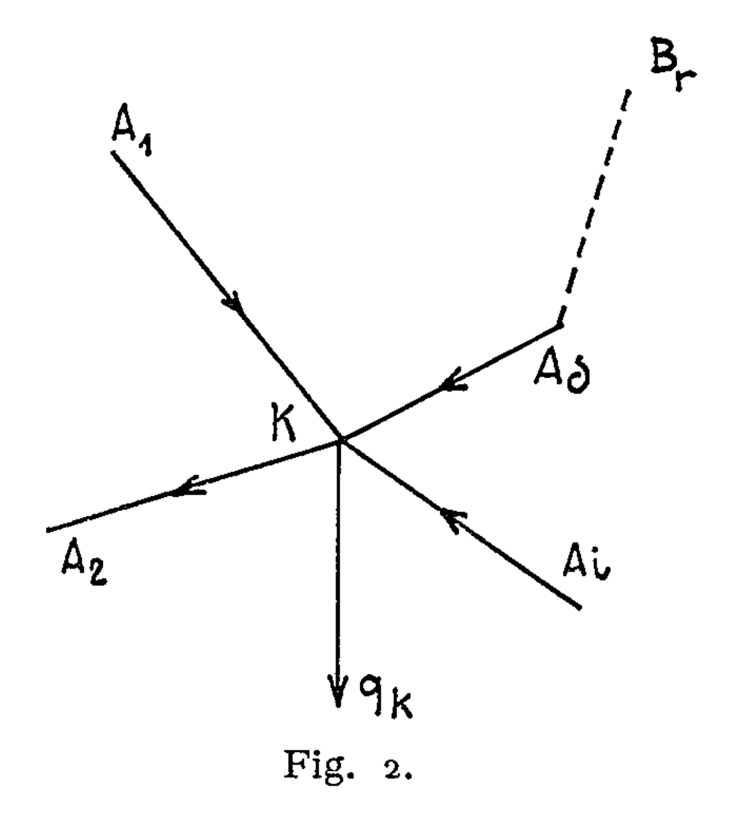


Fig. 2.

Nous avons

$$Z_{A_i} - Z_K = \varepsilon_i J_i(Q_i), \qquad \Sigma \varepsilon_i Q_i = q_K,$$

ε_i caractérisant le sens choisi pour $A_i K$.

On obtient ainsi $\Sigma\varepsilon_i(dQ_i/dq) = 0$, q étant le débit entrant en M dans le réseau. Si (dQ_i/dq) est fini, non nul, on peut toujours associer à (i) au moins un autre tronçon (j) tel que

$$\varepsilon_i \frac{dQ_i}{dq} \quad \text{et} \quad -\varepsilon_j \frac{dQ_j}{dq}$$

aient le même signe.

Par suite

$$\frac{d(Z_{A_i} - Z_K)}{dQ} = \varepsilon_i J'_i(Q_i) \frac{dQ_i}{dq} \qquad \text{et} \qquad \frac{d(Z_K - Z_{A_j})}{dq} = -\varepsilon_j J'_j(Q_j) \frac{dQ_i}{dq} - \varepsilon_j J'_j(Q_j) \frac{dQ_j}{dq}$$

seront non nuls et de même signe. En considérant que A_j a le même rôle que K, on obtiendra un troisième tronçon, d'extrémités A_j et B_r tel que

$$\frac{d(Z_{A_j} - Z_{B_r})}{dq} \quad \text{et} \quad \frac{d(Z_K - Z_{A_j})}{dq}$$

soient de même signe.

En poursuivant ainsi de proche en proche, on obtiendra un arc orienté $\overset{\frown}{A_iS}$ ayant les trois propriétés suivantes :

a. si $N \in \overset{\frown}{A_iS}$, $N' \in \overset{\frown}{A_iS}$ avec NN′ et A_iS de même sens

$$\frac{d(Z_N - Z_{N'})}{dq} \quad \text{et} \quad \frac{d(Z_{A_i} - Z_S)}{dq}$$

ont le même signe.

b. $\overset{\frown}{A_iS}$ peut être prolongé, s'il existe au moins un tronçon d'extrémités S et S′ tel que $S' \notin \overset{\frown}{A_iS}$.

c. Si $P_0 \in \overset{\frown}{A_iS}$ (P_0 éventuellement confondu avec A_i), on ne peut obtenir un cycle tel que celui de la figure 3, car on aurait

$$0 \equiv \frac{d(Z_p - Z_p)}{dq},$$

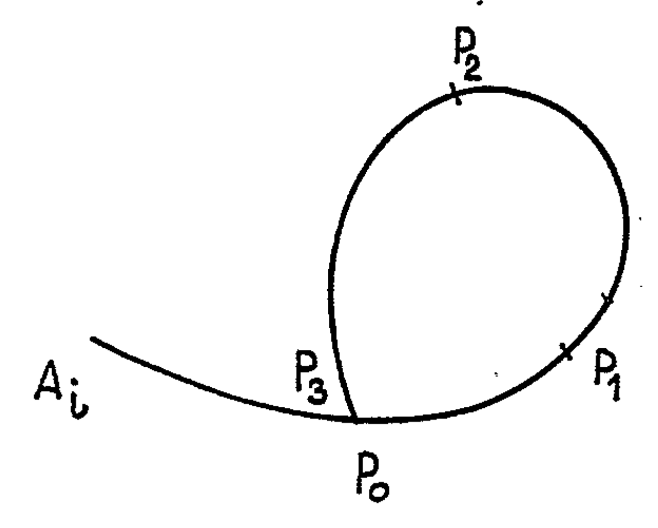


Fig. 3.

or

$$\sum_{k=0}^{k=3} \frac{d(Z_{P_k} - Z_{p_{k+1}})}{dq} \neq 0$$

le point P_3 doit être confondu avec P_0.

Considérons le cas particulier où K est confondu avec l'entrée M du réseau maillé. On a $Q_i = q$ et par suite $dQ_i/dq > 0$. Comme le nombre de nœuds du réseau maillé d'extrémités M et M′ est fini, il résulte des trois propriétés ci-dessus, qu'il existe nécessairement au moins un arc C, tel que pout tout point $P \in C$, on ait $[d(Z_M - Z_p)/dq] > 0$ et en particulier $[d(Z_M - Z_{M'})/dq] > 0$. Si $q^\star$ est la somme des débits de prise de réseau maillé et Q le débit sortant du réseau en M′, on a

$$Q = q - q^\star, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d(Z_M - Z_{M'}}{dQ} > 0.$$

Ceci établit que le réseau maillé est équivalent à un tronçon (M — M′) (*fig.* 4).

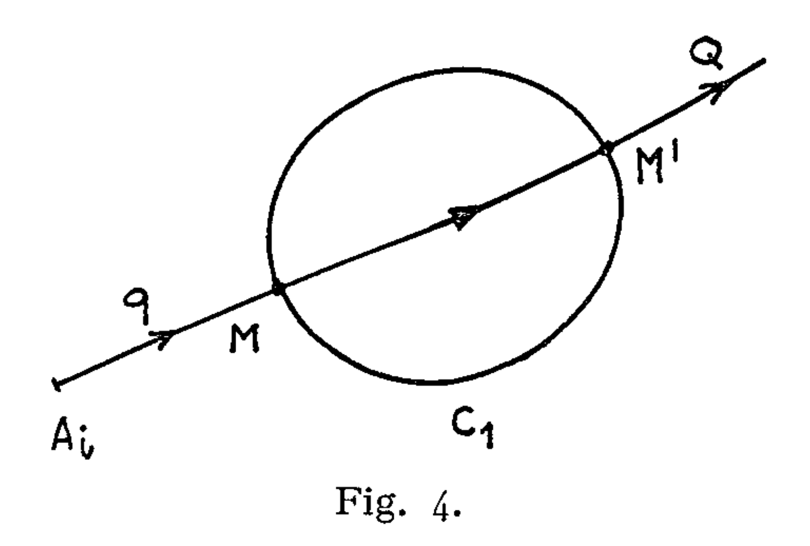


Fig. 4.

En appliquant successivement ce procédé, on obtiendra des arcs non confondus $C_1, C_2, \ldots, C_j$ tels que pour tout point P, on ait $[d(Z_M - Z_p)/dq] > 0$. Chaque opération fournit donc au moins un nouveau point qui est un nœud. Comme le nombre de nœuds du réseau est fini et comme tout point P du réseau peut, *a priori*, être considéré comme un nœud, on pourra vérifier pour ce point $[d(Z_M - Z_p)/dq] > 0$.

Tout ce qui précède demeure exact si le débit q est injecté en M de façon quelconque, donc même si le tronçon $(A_i - M)$ n'existe pas.

Nous préciserons dans une Note ultérieure l'application de ces résultats au calcul des réseaux.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Hte-Garonne.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur le résultat de l'interaction mutuelle des véhicules et d'une chaussée, à la suite d'un grand nombre de passages.* Note (*) de M. **Marcel Davin**, transmise par M. Albert Caquot.

La formation d'ondulations relativement régulières à la surface des chaussées en matériaux meubles après un nombre suffisant de passages de véhicules, même de vitesses et de caractéristiques assez variées, paraît s'expliquer par le cumul des déformations résultant de leurs actions réciproques.

Soit y_n la fonction représentant le profil de la chaussée suivant une parallèle à son axe, après n passages de roues de véhicules qui ont toutes suivi cette même parallèle. Nous posons que y_{n+1} est le produit de convolution de y_n par une certaine fonction (ou plus généralement une certaine « distribution ») qui ne dépend que de la nature de la chaussée et des caractéristiques et de la vitesse V_n du véhicule auquel appartient la $(n+1)^{\text{ième}}$ roue (vitesse supposée constante pour chaque véhicule).

Admettons d'abord que la *modification* $\Delta y_n = y_{n+1} - y_n$ est petite par rapport à y_n. Si la roue n'avait qu'un contact ponctuel avec la chaussée, la force $P_n(x)$ exercée par elle sur la chaussée lors du passage du point de contact à l'abscisse x, serait déterminée par un système différentiel, qui, si l'on admet les simplifications justifiées par Jeuffroy ([1]), se réduit à :

$$P_n(x) = P_{1n} + D''(y_{an}), \qquad D(y_{an}) = D'(y_n), \tag{1}$$

avec

$$D'' = M_{1n} V_n^2 \frac{d^2}{dx^2},$$

$$D = a_n V_n^2 \frac{d^2}{dx^2} + b_n V_n \frac{d}{dx} + 1,$$

$$D' = b_n V_n \frac{d}{dx} + 1,$$

M_{1n}, masse *non suspendue* portée par la roue considérée;
P_{1n}, poids *total* porté par cette roue;
a_n, b_n, constantes liées à la « dureté » du pneumatique et à son amortissement;
y_{an}, élongation verticale du centre de gravité de la masse non suspendue.

Le contact n'étant pas ponctuel, le rôle donné ci-dessus à $y_n(x)$ est joué en réalité par une certaine « ordonnée moyenne » $y_{mn}(x)$ qui s'obtient à partir de $y_n(x)$ au moyen d'une certaine « convolution de lissage », c'est-à-dire une convolution $y_{mn} = y_n(x) \star f_n(x)$, où $f_n(x)$ est une fonction (au moins approximativement) paire, (au moins approximativement) nulle en dehors d'un certain intervalle centré $(-l, +l)$, et telle que $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx = 1$. L'intervalle $(-l, +l)$ correspond à la zone de contact du pneumatique.

Des équations (1) avec leurs conditions initiales (y_{an} constant pour $-\infty < x < x_0$, y_{mn} étant supposé constant dans le même intervalle) il résulte que $P_n(x) - P_{1n}$ est le produit de convolution de $y_{mn}(x)$ par une certaine distribution, identiquement nulle pour $x < 0$, que nous désignons par $g_n(x)$, d'où

$$(2) \qquad P_n(x) - P_{1n} = y_{mn}(x) \star f_n(x) = y_n(x) \star f_n(x) \star g_n(x).$$

La déformation rémanente Δy_n après le passage de la roue peut aussi être considérée à une constante additive près comme le produit de convolution de la force appliquée $P_n(x)$ par une certaine fonction $h_n(x)$ qui comme $f_n(x)$ est à peu près paire, à peu près nulle en dehors d'un certain intervalle, mais d'un intervalle beaucoup plus large que $(-l, +l)$. Cette hypothèse n'est toutefois admissible que dans la phase d'amorçage où $y_n(x) \star f_n(x) \star g_n(x)$ reste nettement inférieur à P_{1n}.

En définitive, la modification Δy_n s'exprime par la formule

$$(3) \qquad \Delta y_n(x) = y_n(x) \star f_n(x) \star g_n(x) \star h_n(x) + C_n$$

et, par conséquent, le profil modifié s'exprime par

$$(4) \qquad y_{n+1}(x) = y_n(x) + \Delta y_n(x) = y_n(x) \star [f_n(x) \star g_n(x) \star h_n(x) + \delta] + C_n,$$

δ étant la distribution de Dirac (unitaire et centrée).

Les calculs s'effectuent par la transformation de Fourier. Soient $\eta_n(\xi)$, $\varphi_n(\xi)$, $\psi_n(\xi)$, resp. $\chi_n(\xi)$ les transformées de $y_n(x)$, $f_n(x)$, $g_n(x)$, resp. $h_n(x)$ la récurrence des η est

$$(5) \qquad \eta_{n+1}(\xi) = \eta_n(\xi)\,[\varphi_n(\xi)\,\psi_n(\xi)\,\chi_n(\xi) + 1] + C_n\,\delta.$$

Des considérations (ébauchées ci-dessus) nous ont conduit à adopter :

Pour $f(x)$, la fonction

$$\begin{cases} \dfrac{3}{4}\,\dfrac{l^2 - x^2}{l^3} & \text{dans l'intervalle } -l < x < +l; \\ 0 & \text{en dehors de cet intervalle,} \end{cases}$$

à laquelle correspond

$$(6) \qquad \varphi(\xi) = \frac{3}{8\pi^3\xi^3 l^3}[-2\pi l\xi \cos 2\pi l\xi + \sin 2\pi l\xi.]$$

Pour $h(x)$, la fonction

$$A\, e^{-\frac{x}{2v}} \cos Kx.$$

à laquelle correspond

$$(7) \qquad \chi(\xi) = \frac{A\sqrt{2\pi v}}{2}\left[e^{-\left(\pi\xi - \frac{K}{2}\right)^2 2v} + e^{-\left(\pi\xi + \frac{K}{2}\right)^2 2v}\right],$$

$g(x)$ est d'expression assez compliquée (qui d'ailleurs fait intervenir la notion de « distribution »), mais sa transformée peut se déduire directement des opérateurs D D′ D″.

On trouve :

$$\psi(\xi) = \frac{-4\pi^2 M_1 V^2 \xi^2 (2\pi b V i\xi + 1)}{-4\pi^2 a V^2 \xi^2 + 2\pi b V i\xi + 1}. \tag{8}$$

Passages répétés de véhicules identiques. — D'après les indications de Jeuffroy [1], nous avons été conduit à adopter des valeurs moyennes des paramètres, telles que l'expression numérique de $\varphi\psi\chi + 1$ devienne

$$\frac{-\lambda(0{,}4i\xi + 1)}{0{,}4\xi^2 - 0{,}4i\xi - 1}\left(\frac{\sin 0{,}5\xi}{\xi} - 0{,}5\cos 0{,}5\xi\right)\left(e^{-\frac{(\pi\xi-2)^2}{6}} + e^{-\frac{(\pi\xi+2)^2}{6}}\right) + 1. \tag{9}$$

Ces valeurs moyennes correspondent à une vitesse de 10 m/s, une période d'oscillation de 1/16 s environ pour la masse non suspendue, évaluée elle-même à 200 kg; un amortissement égal à 1/3 environ de l'amortissement critique; un diamètre du flache égal à $\pi/4$ m (0,785 m), un volume de bourrelet annulaire voisin de la moitié du volume du flache; une longueur de contact de pneu $2l = 0{,}50\ \text{m}/\pi \# 0{,}16$ m.

Le module de l'expression (9) varie en fonction de ξ et passe par deux maximums égaux, pour $\pm\xi_s = \pm 1{,}2$ environ (valeur absolue de ξ_s très légèrement croissante en fonction de λ). Au voisinage de $+\xi_s$ le logarithme de (9) prend la forme

$$L(\varphi\psi\chi + 1) = A(\xi - \xi_s)^2 + Bi(\xi - \xi_s) + C + Di + r_3(\xi - \xi_s), \tag{10}$$

$r_3(\xi - \xi_s)$ étant une « correction » infiniment petite de 3e degré en $\xi - \xi_s$. Les coefficients A, B, C, D et la correction sont à peu près proportionnels à λ si celui-ci est petit. A, B, D sont négatifs et C positif. Au voisinage de $-\xi_s$ on obtient la même expression avec A, B, C inchangés, D change de signe.

Après n passages identiques, le profil résultant dérive du profil initial, à une constante additive près, par convolution avec n facteurs identiques, et la transformée de Fourier de ce profil dérive de celle du profil initial par multiplication par le facteur suivant (à un dirac près)

$$(\varphi\psi\chi + 1)^n = e^{nA(\xi-\xi_s)^2 + nBi(\xi-\xi_s) + nC + nDi + nr(\xi_3+\xi_s)} + e^{nA(\xi+\xi_s)^2 + nBi(\xi+\xi_s) + nC - nDi + nr'_3(\xi+\xi_s)}, \tag{11}$$

chacune des deux exponentielles ayant des valeurs relativement négligeables sauf, pour la première au voisinage de ξ_s, pour la deuxième au voisinage de $-\xi_s$. Si n est assez grand, on peut négliger les « corrections » $nr_3(\xi - \xi_s)$ et $nr'_3(\xi + \xi_s)$ qui n'ont d'effets importants en valeur relative que sur des valeurs d'exponentielle extrêmement petites (cas ou $|\xi - \xi_s|$ ou $|\xi + \xi_s|$ sont assez grands). La transformée inverse de Fourier de (11) est (à une constante près)

$$2\sqrt{\frac{-\pi}{nA}}\, e^{nC + \frac{(nB + 2\pi x)^2}{4nA}} \cos(nD + 2\pi\xi_s x). \tag{12}$$

Elle représente le profil après n passages quand le profil initial est une droite affectée par un accident isolé, assimilable à un « dirac ». Ce profil forme une ondulation de période $1/\xi_s$ (environ 0,83 m avec nos données) s'amortissant de part et d'autre d'un maximum d'amplitude situé du côté des x positifs (B est négatif) à environ $n \times 0{,}06$ m avec nos données. Cet « amortissement » est suffisamment lent pour que des ondulations encore appréciables s'observent du côté des x négatifs.

Ainsi s'expliquent, dans des conditions qui sont à peu près celles des « manèges », les phénomènes suivants observables effectivement en manège :

1° Formation d'ondulations, avec une longueur d'onde dont l'ordre de grandeur est d'accord avec l'expérience;

2° Cheminement des ondes vers l'avant sous les roues *non motrices* (qui n'exercent pas d'actions tangentielles);

3° Possibilité de précession, c'est-à-dire de formation de nouvelles ondes s'étendant vers l'arrière, malgré le cheminement de chaque onde vers l'avant.

Nous montrerons dans une prochaine Note que ces propriétés peuvent subsister pour des passages ayant des caractéristiques variées.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) JEUFFROY, *Via*, n° 19, 1953, p. 18-24.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,*
58, *boulevard Lefebvre, Paris*, 15e.)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Détermination expérimentale de la densité d'un sable à l'état de plasticité. Existence d'une densité limite.* Note (*) de M. **Bernard Wack**, présentée par M. Albert Caquot.

Une série d'essais sur échantillons cylindriques de sable sec a été effectuée dans un appareil dit « triaxial », les échantillons étant écrasés à pression latérale et vitesse de déformation constante. Seule la densité initiale diffère pour chaque échantillon. La densité est déterminée par mesures radioactives et optiques. On définit avec une précision relative de ± 0,5 %, une densité limite, identique pour tous les échantillons.

Suivant une hypothèse avancée depuis quelques années, concernant la rhéologie des matériaux pulvérulents [*cf.* par exemple ([1])], les grandes déformations — et en particulier les déformations plastiques — d'un matériau pulvérulent se produisent à densité constante.

Une des premières confirmations expérimentales de cette hypothèse a été obtenue au cours des essais à l'appareil triaxial de M. Belot [*cf.* ([2])]. Cet auteur a réduit les effets du frettage des extrémités de l'échantillon et ses expériences marquent un progrès de cette technique. Mais, malgré les perfectionnements de la méthode, il n'est pas certain que l'état de contrainte de l'échantillon soit resté rigoureusement homogène au cours de l'essai. Par ailleurs, la densité mesurée est la densité moyenne de tout l'échantillon (120 cm^3) qui, *a priori*, peut ne pas être égale à la valeur de la densité des zones où se produisent les grandes déformations.

Il nous a, dès lors, paru intéressant de reprendre la question en utilisant une méthode de mesure plus fine, basée sur la transmission des rayons γ. Nous avons pu ainsi localiser nos mesures de densité à la seule zone de l'échantillon où se produisent les plus grandes déformations. De plus, cette méthode de mesure présente l'avantage de n'apporter aucune perturbation mécanique à l'essai et d'améliorer sensiblement la précision des mesures de la densité.

Le montage expérimental utilisé (*fig.* 1) comprend un appareil triaxial classique placé sur une plate-forme mobile verticalement. Le plan de mesure (*fig.* 2) contient l'axe fixe du faisceau radioactif, défini par l'axe du collimateur en plomb et la source radioactive, et l'axe de la lunette de visée qui peut se déplacer parallèlement à lui-même dans le plan de mesure. Ces deux axes de mesure sont perpendiculaires.

Nous avons utilisé une source radioactive de césium 137 et un collimateur ayant une ouverture de diamètre 5 mm. L'absorption du rayonnement à travers l'échantillon suit une loi exponentielle :

$$N = N_0 e^{-\mu \rho_d d},$$

où N_0 est l'intensité du rayonnement, exprimée en nombre équivalent d'impulsions produites par unité de temps, après la traversée de la cellule

de pression et de la capote vide; N l'intensité du rayonnement, après la traversée de la cellule de pression, de la capote et de l'échantillon; μ le coefficient d'absorption massique de l'échantillon; ρ_a la masse volumique

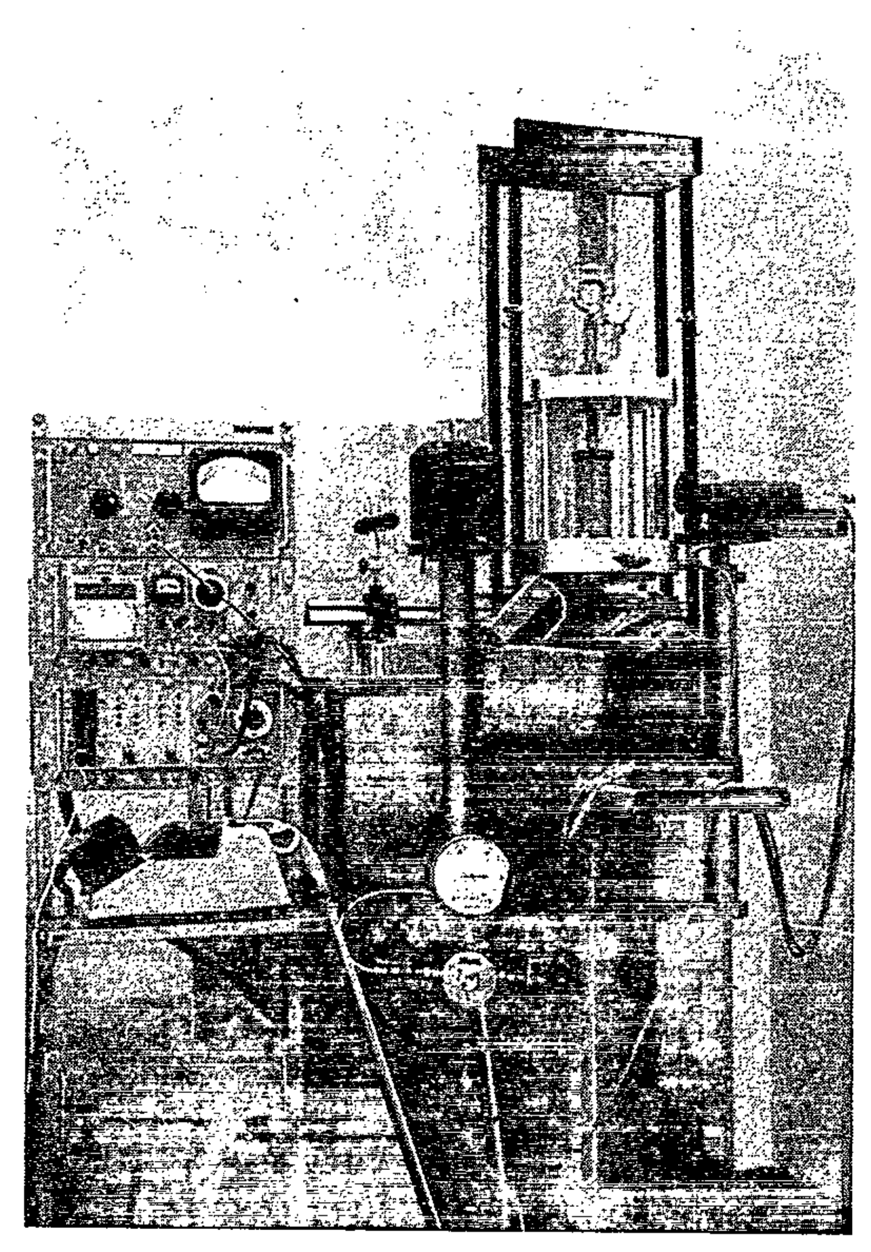


Fig. 1. — Montage expérimental.

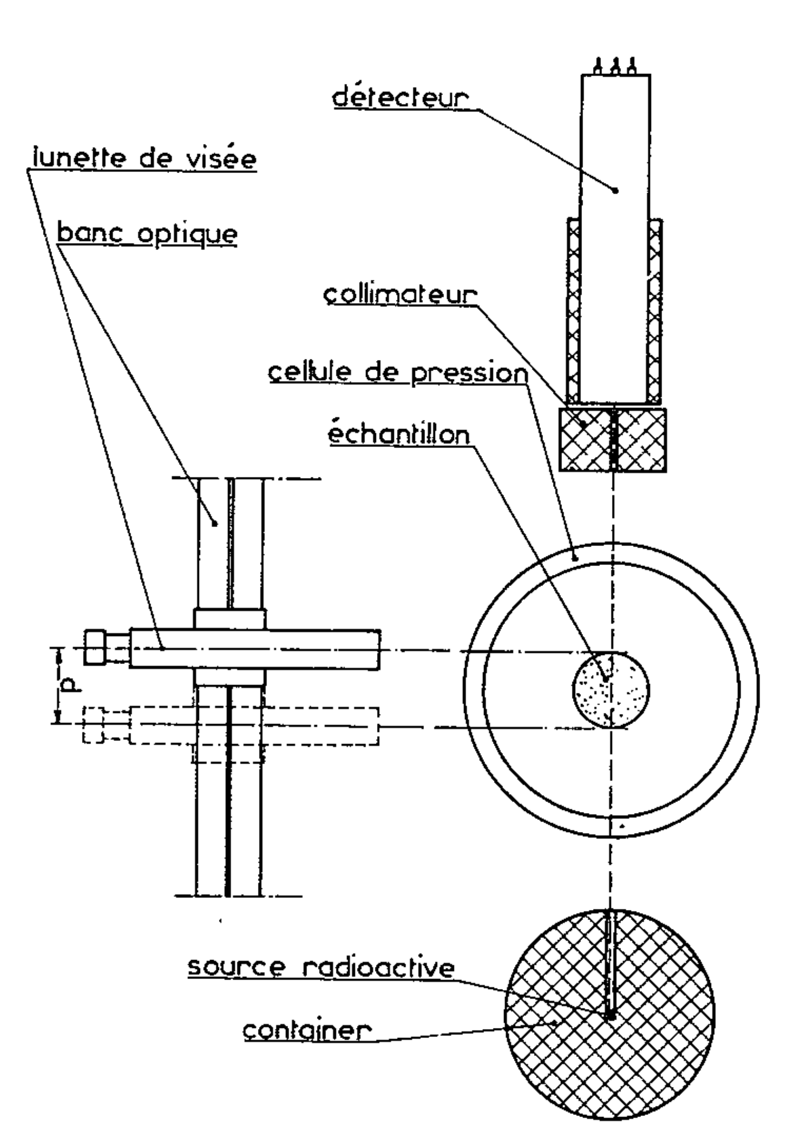
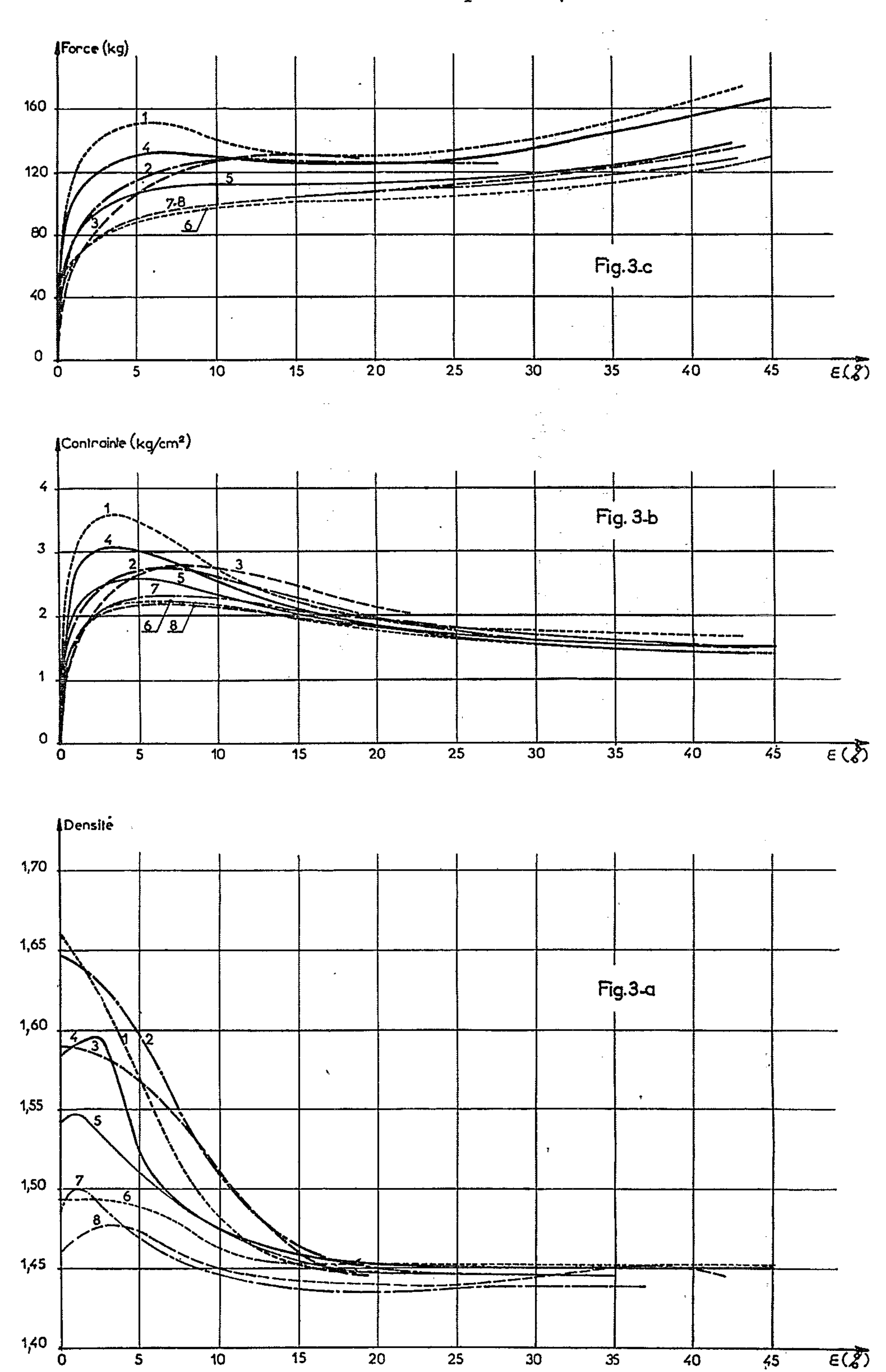


Fig. 2. — Schéma de la mesure radioactive et optique.

de l'échantillon et d le diamètre de l'échantillon; N_0 et μ sont des constantes. La mesure de N donne donc la valeur de produit $\rho_d d$. Le diamètre de l'échan-



tillon est obtenu par la mesure du déplacement de la lunette de visée perpendiculairement à son axe.

Les premiers essais ont porté sur un sable sec, dont le diamètre des grains est compris entre 0,5 et 2 mm. Huit échantillons ont été mis en place avec des densités initiales comprises entre 1,46 et 1,66, puis écrasés à vitesse de déformation constante (1 mm/mn), la pression latérale étant égale à 1 kg/cm². Tous les échantillons se sont déformés sans produire de plan de cisaillement. Pendant tout l'essai la section de diamètre maximal de l'échantillon a été maintenue dans le plan de mesure. Chaque essai durait un peu plus de 1 h, la mesure du diamètre de l'échantillon étant effectuée toutes les minutes et la mesure radioactive toutes les 15 s.

Les résultats des essais sont groupés sur la figure 3 où l'on a porté, en fonction du pourcentage de déformation (ε), les variations de :

a. la densité du sable, en prenant pour valeur de la masse volumique de l'eau 1 g/cm³;

b. la contrainte axiale de superposition, rapportée à la section maximale de l'échantillon;

c. la force axiale de superposition.

On constate qu'à partir de 20 % de déformation la densité du sable reste constante avec une précision relative de $\pm$ 0,4 %, qui correspond à la précision globale sur la mesure de ρ_d. D'autre part, cette valeur constante est la même pour tous les échantillons quelle que soit leur densité initiale de mise en place; la dispersion relative extrême entre les huit paliers est de $\pm$ 0,5 %.

Nous appelons cette valeur constante *densité limite*, de préférence au terme de densité critique utilisé dans [1] et [2]. En effet, dans les cas où se produisent de fortes déformations, il peut être intéressant de considérer un modèle du type élastique-parfaitement plastique, dont le palier de la courbe contrainte-déformation correspond au pseudo-palier mis en évidence ici. Aux états de contrainte définis par la *surface limite* associée, correspondrait alors la *densité limite* introduite ci-dessus.

Il est à remarquer qu'aux alentours de 20 % de déformation, valeur du début de palier de densité, correspond, soit un changement du signe de la courbure, soit un minimum de la courbe force-déformation (*fig.* 3 *c*).

(*) Séance du 21 avril 1965.

[1] J. Biarez, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, 1962.

[2] A. Belot, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Grenoble, 1964.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble,*
et *Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, É. D. F.,*
46, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

MÉCANIQUE DES ROCHES. — *Anisotropie des modules élastiques et des résistances à la rupture des roches métamorphiques.* Note (*) de MM. **Michel Dayre** et **Pierre-Marcel Sirieys**, présentée par M. Albert Caquot.

Les paramètres mécaniques tels que modules élastiques et résistances en compression mono- et triaxiale des roches métamorphiques dépendent largement de l'orientation du tenseur des efforts par rapport à la schistosité.

Deux échantillons de schistes métamorphiques (SM 1 et SM 2) prélevés dans le massif du Paradis au col du Mont-Cenis, (le second, SM 2, étant plus riche en quartz que SM 1) ainsi qu'un échantillon de calcaire métamorphique (CM) provenant du même massif ont été analysés sous des directions variables par rapport à leur structure repérée par $x\mathrm{O}y$ parallèle à la schistosité et OZ perpendiculaire à la schistosité.

Modules élastiques. — Dans un plan $z\mathrm{O}r$, perpendiculaire à la schistosité, le module d'élasticité E_α varie continûment avec l'orientation α de l'effort avec la normale à la schistosité (*fig.* 1). Les valeurs extrémales sont obtenues pour $\alpha = 0$ (en lit) et $\alpha = \pi/2$ (en délit). La compressibilité maximale a lieu pour la position en lit. Par ailleurs le module E_z (pour $\alpha = 0$) est peu influencé par la contrainte perpendiculaire σ_r, les variations sont du même ordre que la dispersion des résultats, (tout au plus peut-on noter en moyenne une légère augmentation du module avec la pression latérale) (*fig.* 2).

Les valeurs de E_r (pour $\sigma_z = 0$) sont toujours supérieures à E_z.

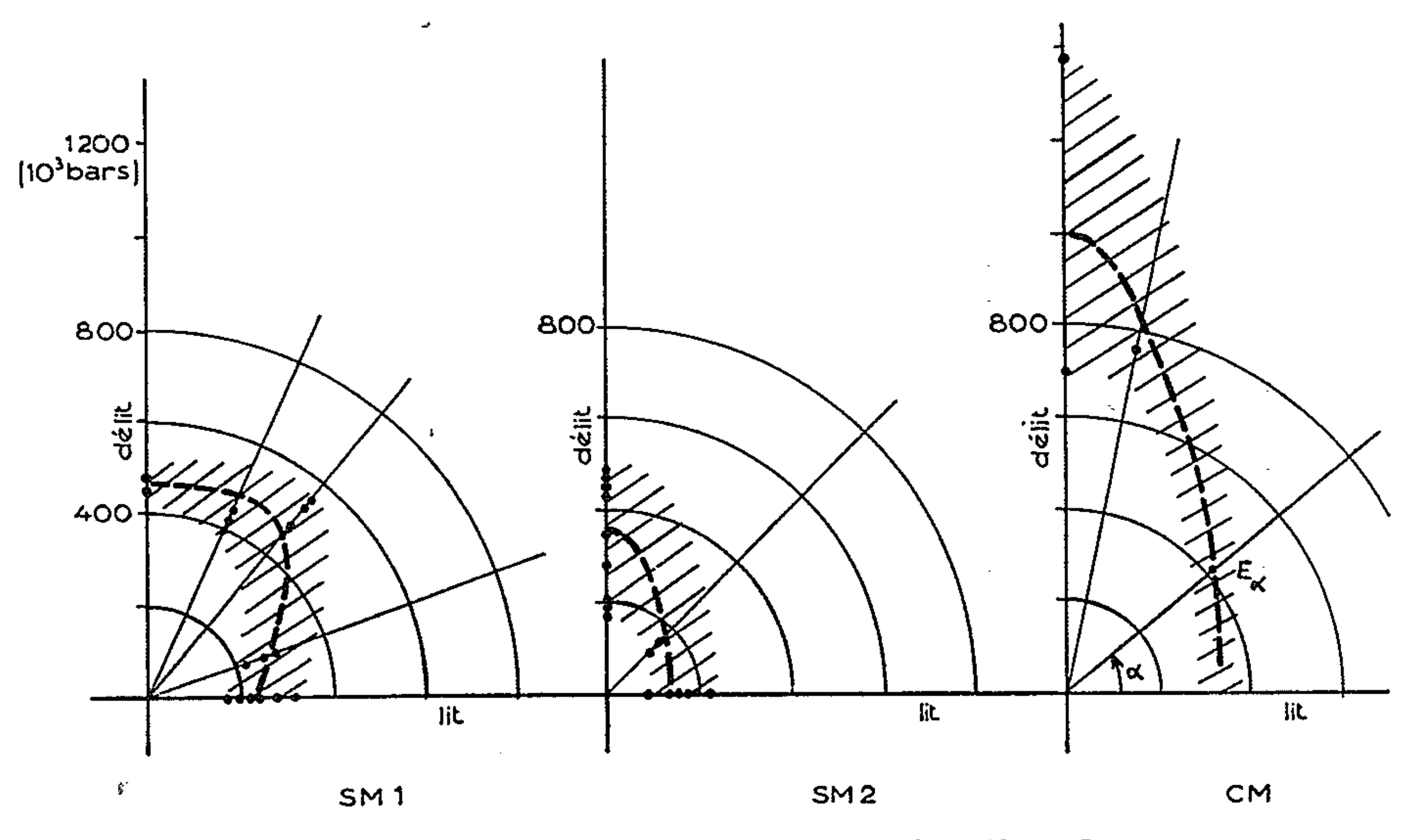


Fig. 1. — Module élastique E_α en fonction de α
(α = orientation de l'effort avec la normale à la schistosité).

Dans un plan parallèle à la schistosité les modules E_x et E_y dans deux directions perpendiculaires sont du même ordre en moyenne, et de plus E_x varie peu, en regard de l'hétérogénéité du matériau, lorsque la contrainte principale σ_y varie (1) (*fig.* 3).

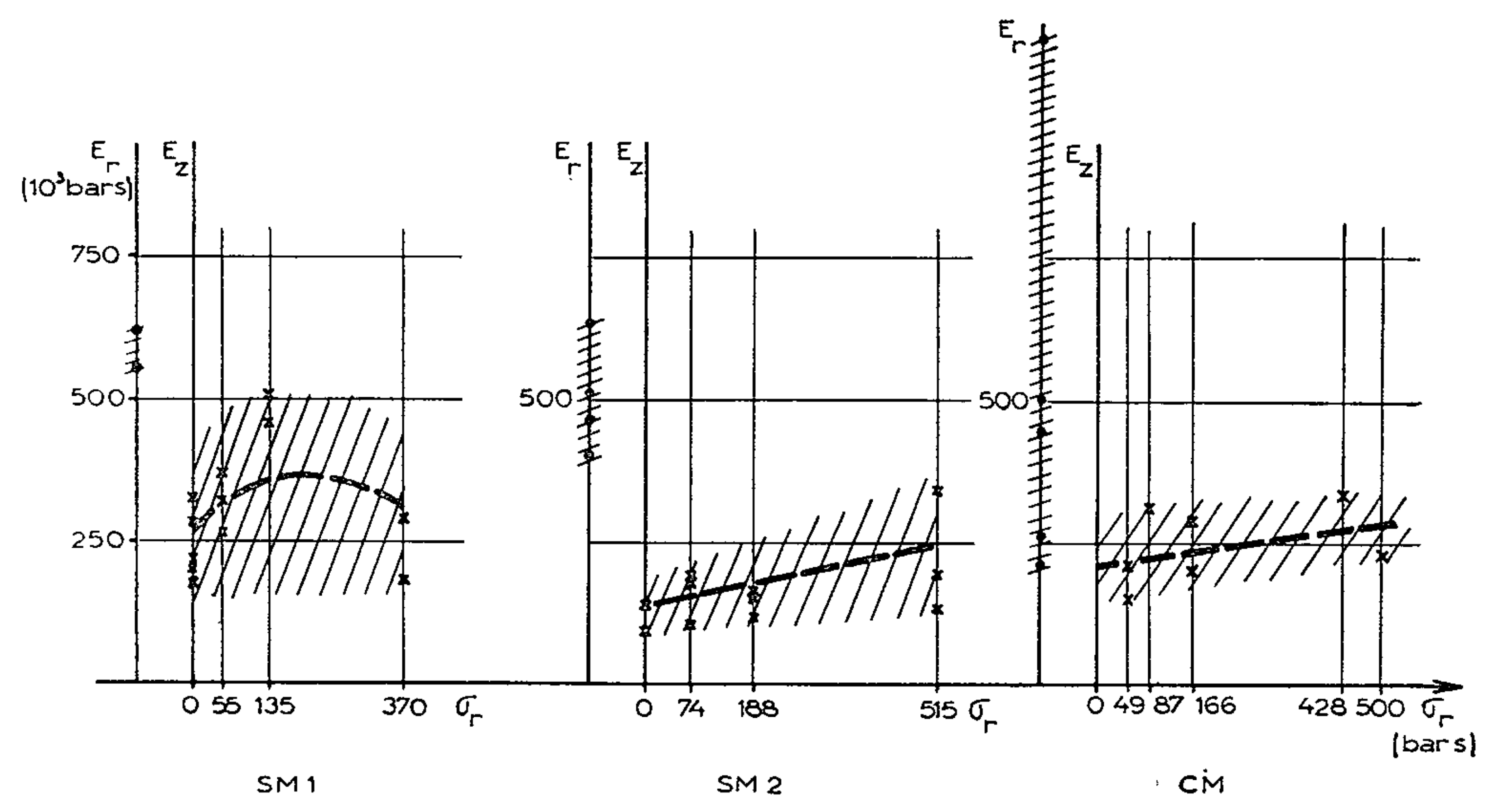


Fig. 2. — Modules élastiques :
E_z (en fonction de la contrainte σ_r) (×) et E_r (pour $\sigma_z = 0$) (●).

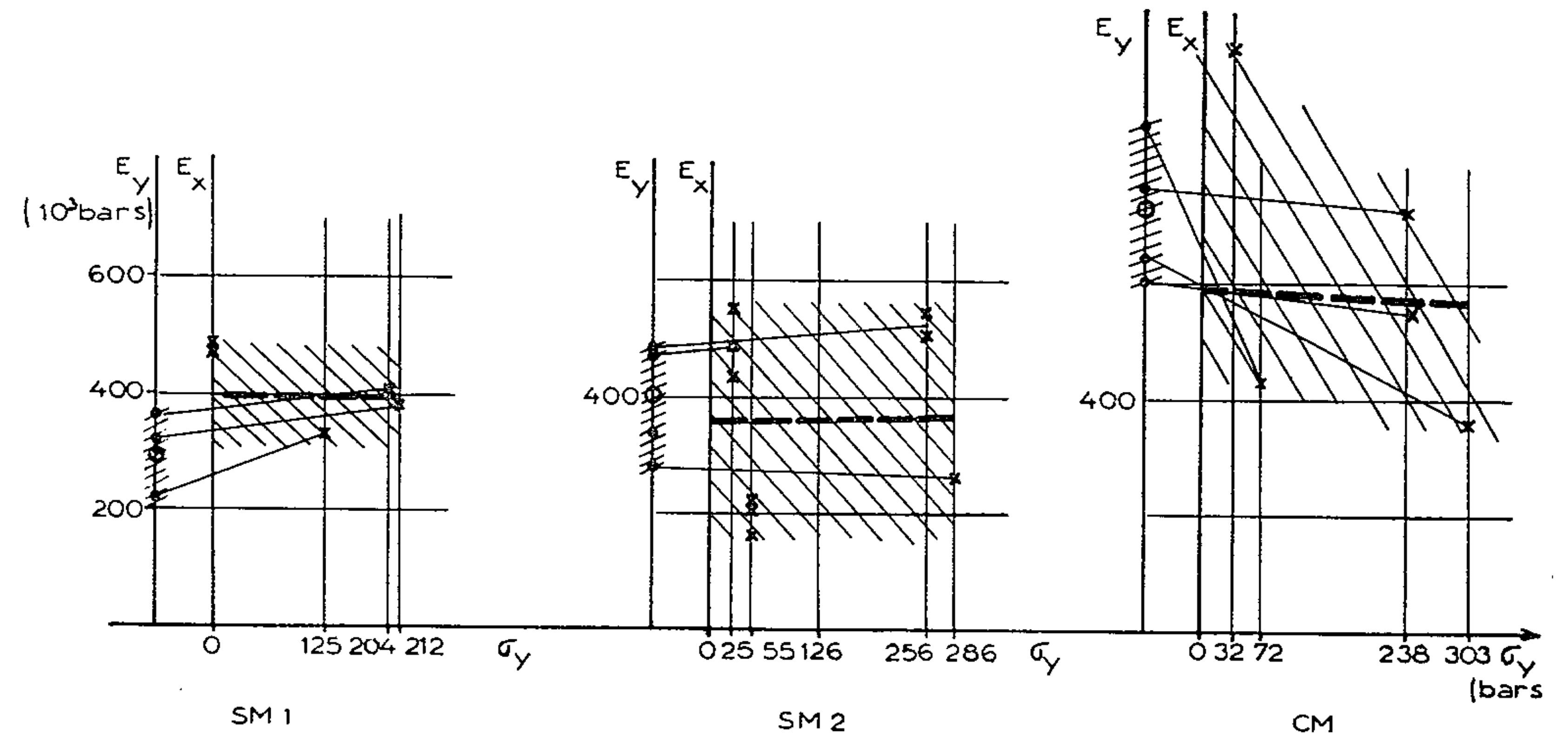


Fig. 3. — Modules élastiques E_x et E_y dans un plan de schistosité xOy.
Variations de E_x avec σ_y.

En définitive, à l'hétérogénéité du matériau près, les roches métamorphiques sont élastiquement isotropes dans un plan de schistosité (xOy).

Résistance à la rupture. — Dans un plan perpendiculaire à la schistosité, la résistance à la compression monoaxiale varie avec l'orientation α de l'effort avec la normale à la schistosité et passe par un minimum pour α

compris entre 50 et 80°. La résistance maximale est toujours obtenue pour la position en lit ($\alpha = 0$). La dispersion est la plus forte pour la position en délit ($\alpha = 90°$) (*fig.* 4).

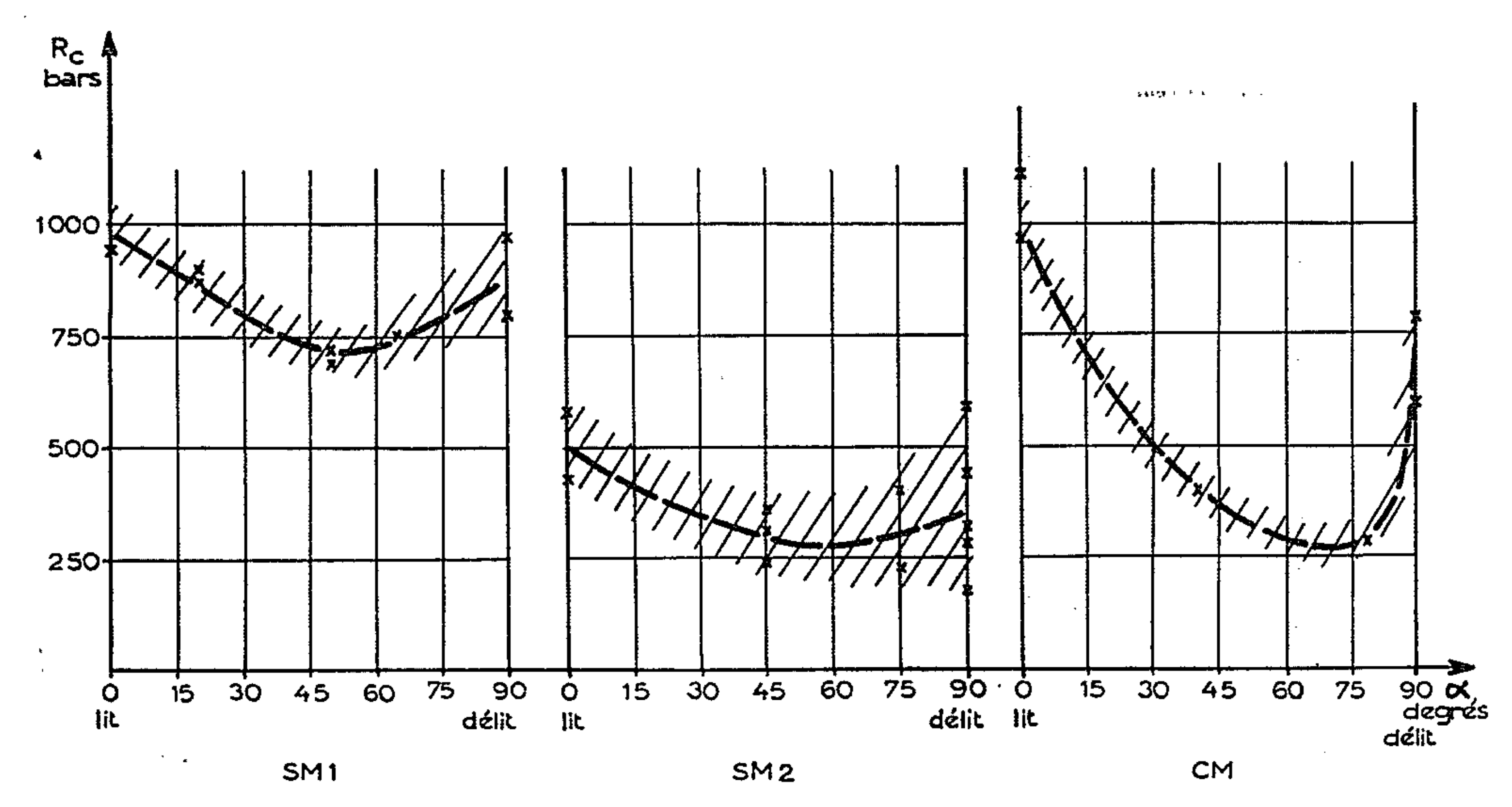


Fig. 4. — Résistance à la compression monoaxiale en fonction de l'orientation de l'effort avec la normale à la schistosité.

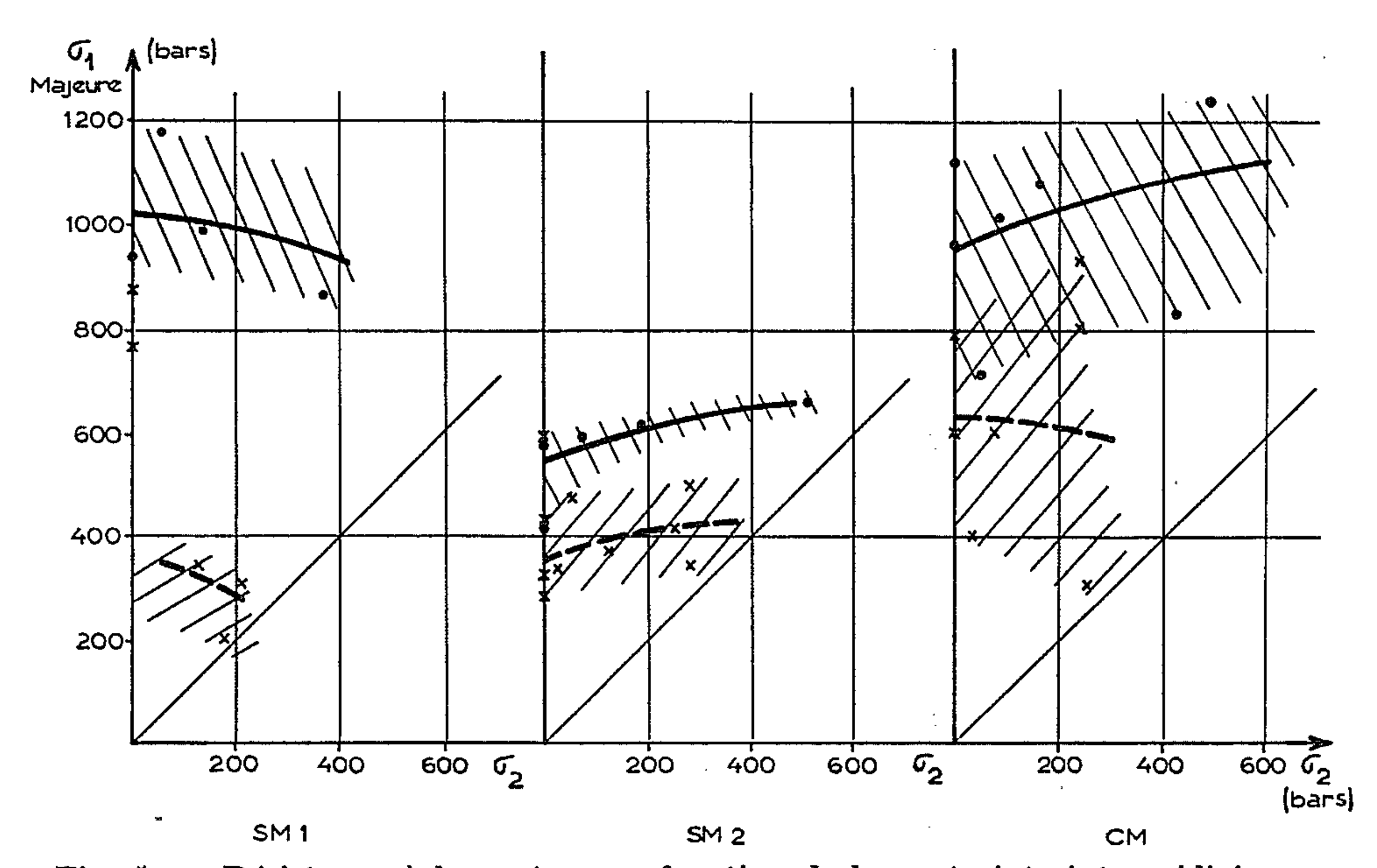


Fig. 5. — Résistance à la rupture en fonction de la contrainte intermédiaire σ_2 et de l'orientation de la contrainte mineure σ_3 (nulle) par rapport à la schistosité.
● σ_3 parallèle à la schistosité.
× σ_3 perpendiculaire à la schistosité.

Sous tenseurs de ruptures triaxiaux (O, σ_2, σ_1) tels que σ_2 soit contrainte intermédiaire et qu'un plan principal soit confondu avec le plan de schistosité, la résistance dépend de la contrainte appliquée dans ce plan.

Elle est très supérieure si la compression principale majeure est normale à la schistosité (*fig.* 5).

La résistance à la rupture des roches métamorphiques dépend plus de l'orientation de la contrainte principale mineure que de la valeur de la contrainte intermédiaire.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) La dispersion des mesures du coefficient de Poisson est plus grande, il varie de 0,07 à 0,23.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
46, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité globale et le temps de réponse d'un système échantillonné non linéaire.* Note (*) de M. **François Laurent**, transmise par M. Louis Néel.

Considérant un système échantillonné non linéaire, on définit d'une manière générale un coefficient d'atténuation de l'écart par rapport à la position d'équilibre. Après avoir relié ces notions au temps de réponse et à la stabilité globale du système, on présente leur application.

1. *Définitions.* — 1.1. Soit un système pulsé de période d'échantillonnage T. A l'instant nT, l'état du système est caractérisé par le vecteur V_n de composantes $(x_n^1, x_n^2, \ldots, x_n^m)$. La seule position d'équilibre est définie par $V_n = 0$.

1.2. A l'instant nT nous définissons l'écart du système par rapport à sa position d'équilibre par une fonction scalaire positive $W(V_n)$, présentant les propriétés suivantes :

$$W(gV_n) = g^p W(V_n)$$

(g étant un scalaire et p un nombre réel positif)

$$W(V_n) = 0 \quad \text{entraîne} \quad V_n = 0.$$

1.3. Si le système est tel que

$$W(V_{n+1}) < a^p W(V_n) = W(aV_n),$$

le nombre constant et positif a étant inférieur à l'unité dans les cas usuels est le « coefficient d'atténuation » de l'écart $W(V_n)$.

2. *Propriétés du coefficient d'atténuation.* — 2.1. Si $a \leqq 1$, il résulte des définitions ci-dessus que $W(V_n)$ est une fonction de Ljapunov, en effet

$$W(V_n) > 0 \quad \text{pour} \quad V_n \neq 0,$$
$$\Delta W = a^p W(V_n) - W(V_n) < 0 \quad \text{pour} \quad V_n \neq 0.$$

La condition $a \leqq 1$ est suffisante pour assurer la stabilité globale du système.

2.2. Généralisant une définition déjà donnée ([1]), le temps de réponse à β % est le nombre α de périodes d'échantillonnage au bout duquel l'écart $W(V_n)$ atteint et ne dépasse plus à β % près sa valeur initiale $W(V_0)$.

Les paramètres a et α sont liés par la relation

$$a^\alpha \leqq \frac{\beta}{100}.$$

3. *Applications : Familles de fonctions* $W(V_n)$. — Le système est supposé régi par un ensemble d'équations aux différences qui peut s'écrire sous la forme matricielle

$$V_{n+1} = A_n V_n, \tag{1}$$

A_n, matrice carrée d'ordre m à coefficients non constants.

Afin de caractériser l'écart $W(V_n)$ par les composantes y_n^i de V_n suivant m directions particulières, nous introduisons une matrice P carrée, d'ordre m, non singulière. Ses coefficients P_{ij} définissent m combinaisons linéaires y_n^i indépendantes sur les composantes x_n^i du vecteur V_n.

Soient

$$y_n^i = \sum_{j=1}^{m} P_{ij} x_n^j.$$

Posons $B_n = PA_nP^{-1}$ et notons V'_n le vecteur de composantes $(y_n^1, y_n^2, \ldots, y_n^m)$, le système (1) prend la forme

$$V'_{n+1} = B_n V'_n. \tag{2}$$

Soient b_{ij}^n les coefficients de B_n, en explicitant (2) nous obtenons (3)

$$y_{n+1}^i = \sum_{j=1}^{m} b_{ij}^n y_n^j. \tag{3}$$

La relation (3) est utilisée sous la forme définie par l'inégalité (4) relative aux modules des composantes

$$|y_{n+1}^i| \leq \sum_{j=1}^{m} |b_{ij}^n| . |y_n^j|. \tag{4}$$

Les trois critères classiques d'optimalisation (écart maximal, somme des modules des écarts, Hall et Sartorius) sont généralisés dans les exemples qui suivent.

3.1 *Exemple* 1 :

$$W(V_n) = \max_i \left| \sum_{j=1}^{m} P_{ij} x^j \right|.$$

Soit

$$W(V_n) = \max_i |y_n^i|.$$

Les inéquations (4) peuvent s'écrire sous la forme

$$|y_{n+1}^i| \leq \max_j |y_n^j| \sum_{j=1}^{m} |b_{ij}^n|, \tag{5}$$

d'où

$$\max_i |y_{n+1}^i| \leq \max_j |y_n^j| \sum_{j=1}^{m} b_{ij}^n|.$$

Une condition suffisante d'existence du coefficient d'atténuation a est

$$\max_i \sum_{j=1}^{m} |b_{ij}^n| < a.$$

3.2. *Exemple* 2 :

$$W(V_n) = \sum_{i=1}^{m} \left| \sum_{j=1}^{m} P_{ij} x_n^j \right|.$$

Soit

$$W(V_n) = \sum_{i=1}^{m} |y_n^i|.$$

Sommons les m inéquations (4)

$$\sum_{j=1}^{m} |y_{n+1}^j| < \sum_{j=1}^{m} |y_n^j| \sum_{i=1}^{m} |b_{ij}^n|. \tag{6}$$

Une condition suffisante d'existence du coefficient d'atténuation a est

$$\max_j \sum_{i=1}^{m} |b_{ij}^n| < a.$$

3.3. *Exemple* 3 :

$$W(V_n) = \sum_{i=1}^{m} \left| \sum_{j=1}^{m} P_{ij} x_n^j \right|^2.$$

Soit

$$W(V_n) = \sum_{i=1}^{m} |y_n^i|^2.$$

Ses inégalités (4) élevées au carré s'écrivent :

$$|y_{n+1}^i|^2 \leq \left[\sum_{j=1}^{m} |b_{ij}^n| \cdot |y_n^j| \right]^2. \tag{7}$$

Nous déduisons de l'inégalité

$$[|b_{ij}^n| \cdot |y_n^j| - |b_{ih}^n| \cdot |y_n^h|]^2 \geq 0,$$
$$|b_{ij}^n|^2 \cdot |y_n^j|^2 + |b_{ih}^n|^2 \cdot |y_n^h|^2 \geq 2 |b_{ij}^n| \cdot |b_{ih}^n| \cdot |y_n^j| \cdot |y_n^h|.$$

Tenant compte de ce résultat, les inégalités (7) impliquent

$$|y_{n+1}^i|^2 \leq \sum_{j=1}^{m} m |b_{ij}^n|^2 \cdot |y_n^j|^2. \tag{8}$$

Sommons les inégalités (8)

$$\sum_{i=1}^{m} |y_{n+1}^i|^2 \leq \sum_{j=1}^{m} |y_n^j|^2 \sum_{i=1}^{m} m |b_{ij}^n|^2. \tag{9}$$

Une condition suffisante d'existence du coefficient d'atténuation a est

$$\max_j \sum_{i=1}^{m} m |b_{ij}^n|^2 < a^2.$$

Remarques. — Les inégalités présentées ci-dessus sont des conditions suffisantes de stabilité globale pour le système décrit par l'équation (1) lorsque $a \leqq 1$.

Dans le cas particulier où P est une matrice diagonale, les conditions de stabilité globale des exemples 1 et 2 se simplifient. Elles sont alors identiques aux résultats de R. E. Kalman et J. E. Bertram [2].

(*) Séance du 12 avril 1965.

[1] P. VIDAL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1672.

[2] R. E. KALMAN et J. E. BERTRAM, *Control system analysis and design via the « second method » of Ljapunov* (*J. Bas. Eng.*, juin 1960).

(*Laboratoire d'Automatique de l'Institut Électromécanique, 14, boulevard Louis-XIV, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude mathématique des équations de la magnétohydrodynamique relativiste.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, Membre de l'Académie.

Le problème de Cauchy concernant le système de la magnétohydrodynamique est ramené au problème de Cauchy relatif à un système à partie principale diagonale *non strictement hyperbolique* au sens de Leray. Théorème local d'existence et d'unicité correspondant.

1. Dans une Note récente, désignée ici par (T. E.) [1], j'ai établi des théorèmes d'existence et d'unicité pour un fluide thermodynamique relativiste, à partir d'un système strictement hyperbolique faisant intervenir le tenseur tourbillon et conséquence du système fondamental. Il est possible de parvenir au même résultat par une autre méthode dont le principe s'étend au cas de la magnétohydrodynamique relativiste. Pour un fluide thermodynamique, en l'absence de champ électromagnétique, nous adoptons pour inconnues les $g_{\lambda\mu}$, les scalaires f et S et les u^ρ considérées comme composantes d'un vecteur arbitraire. Du système différentiel aux lignes de courant :

$$(1.1)\qquad f u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - (g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)\,\partial_\alpha f + \frac{rT}{c^2} g^{\alpha\beta}\partial_\alpha S = 0,$$

on déduit par dérivation contractée et compte tenu du caractère conservatif de r :

$$(1.2)\qquad P^{\lambda\mu}\nabla_\lambda\nabla_\mu f = \frac{rT}{c^2} g^{\lambda\mu}\nabla_\lambda\nabla_\mu S + A\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en } S,\ 1 \text{ en } u^\rho),$$

où l'on a posé :

$$P^{\lambda\mu} = g^{\lambda\mu} - \left(1 - \frac{f r'_f}{r}\right) u^\lambda u^\mu.$$

Par action sur (1.1) de l'opérateur différentiel $P^{\lambda\mu}\nabla_\lambda\nabla_\mu$, il vient, compte tenu de $u^\alpha\partial_\alpha S = 0$ et de (1.2)

$$(1.3)\qquad u^\rho P^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu\rho} u^\beta = C^\beta\,(3 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } f,\ 2 \text{ en } S,\ 2 \text{ en } u^\rho).$$

Toute solution du système (II) de (T. E.) est solution du système (IV) aux inconnues $g_{\lambda\mu}$, f, S, u^ρ constitué par les équations dérivées le long des lignes de courant des équations d'Einstein (III_1) de (T. E.), soit

$$(IV_1)\qquad u^\rho g^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu\rho} g_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta}\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en } S,\ 0 \text{ en } u^\rho)$$

par l'équation dérivée le long des lignes de courant de (1.2) :

$$(IV_2)\qquad u^\rho P^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu\rho} f = B\,(3 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } f,\ 2 \text{ en } S,\ 2 \text{ en } u^\rho)$$

par l'équation :

$$(IV_3)\qquad u^\rho\partial_\rho S = 0$$

et par le système (1.3), soit

$$(IV_4) \qquad u^\rho P^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu\rho} u^\beta = C^\beta \, (3 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } f,\ 2 \text{ en } S,\ 2 \text{ en } u^\rho).$$

Ce système satisfait aux hypothèses sur l'ordre de dérivation du théorème de Leray rappelé dans (T. E.), avec les indices suivants :

$$s(g_{\lambda\mu}) = 3, \quad s(f) = 2, \quad s(S) = 2, \quad s(u^\rho) = 2,$$
$$t(1) = 1, \quad t(2) = 0, \quad t(3) = 2, \quad t(4) = 0.$$

Dans les conditions de [(T. E.), § 3], il est strictement hyperbolique et un raisonnement identique à celui de cette Note conduit au même théorème local d'existence et d'unicité physique pour le problème de Cauchy relatif au système (I) de (T. E.).

2. Considérons maintenant le système fondamental de la magnétohydrodynamique [2] pour un fluide parfait thermodynamique de perméabilité magnétique μ_0, de conductivité infinie. Le champ électrique relatif à la direction temporelle u^ρ est nécessairement nul et les équations de Maxwell se réduisent à

$$(2.1) \qquad \nabla_\alpha (u^\alpha h^\beta - u^\beta h_\beta) = 0,$$

où h^α est le vecteur champ magnétique *orthogonal* à u^α. Le tenseur d'énergie est ici $\Theta_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}$, où

$$T_{\alpha\beta} = rfu_\alpha u_\beta - \frac{p}{c^2} g_{\alpha\beta}$$

et où $\tau_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Maxwell

$$\tau_{\alpha\beta} = \mu_0 \left[|h|^2 u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} |h|^2 g_{\alpha\beta} - h_\alpha h_\beta \right] \quad (|h|^2 = - h_\rho h^\rho > 0).$$

Des équations de Maxwell, on déduit par produit contracté par u_β et h_β les conséquences suivantes :

$$(2.2) \qquad \nabla_\alpha h^\alpha = u^\alpha u^\beta \nabla_\alpha h_\beta,$$

$$(2.3) \qquad \frac{1}{2} u^\alpha \partial_\alpha |h|^2 + |h|^2 \nabla_\alpha u^\alpha - h^\alpha u^\beta \nabla_\alpha h_\beta = 0.$$

L'équation de continuité $u^\rho \nabla_\rho \Theta^\rho{}_\alpha = 0$ est identique à celle de (T. E.). *Nous postulons encore* $\nabla_\alpha (ru^\alpha) = 0$ *ou* $u^\alpha \partial_\alpha S = 0$. Il vient, sous cette hypothèse, le système différentiel aux lignes de courant

$$(2.4) \qquad (rf + \mu_0 |h|^2) u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - (g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta) \partial_\alpha \left(\frac{p}{c^2} + \frac{1}{2} \mu_0 |h|^2 \right)$$
$$+ \mu_0 |h|^2 \nabla_\alpha h^\alpha u^\beta + \frac{1}{2} \mu_0 u^\alpha \partial_\alpha |h|^2 u^\beta - \mu_0 \nabla_\alpha h^\alpha h^\beta - \mu_0 h^\alpha \nabla_\alpha h^\beta = 0.$$

Par produit contracté de (2.4) par h_β et compte tenu de (2.2), on obtient

$$rfu^\alpha u^\beta \nabla_\alpha h_\beta + h^\alpha \frac{\partial_\alpha p}{c^2} = 0,$$

soit, d'après (2.2) et l'expression de dp

$$(2.5)\qquad \nabla_\alpha h^\alpha = -\frac{h^\alpha}{f}\left(\partial_\alpha f - \frac{\mathrm{T}}{c^2}\partial_\alpha \mathrm{S}\right).$$

3. Étudions le problème de Cauchy pour le système correspondant

$$(\mathrm{V})\qquad \mathrm{S}_{\alpha\beta} = \chi\Theta_{\alpha\beta},\qquad u^\alpha\partial_\alpha \mathrm{S} = 0,\qquad \nabla_\alpha(u^\alpha h^\beta - u^\beta h^\alpha) = 0.$$

Les variétés caractéristiques de (V) ont été déterminées par Mme Choquet-Bruhat [2] dans le cas isentropique. La même méthode conduit ici aux ondes magnétohydrodynamiques (lentes ou rapides) déterminées par l'opérateur différentiel

$$\mathrm{P}^{\lambda\mu\nu\rho}\partial_{\lambda\mu\nu\rho} = \left[(fr'_f - r)\,u^\lambda u^\mu u^\nu u^\rho + \left(r + \mu_0|h|^2\frac{r'_f}{r}\right)g^{\lambda\mu}u^\nu u^\rho - \frac{\mu_0}{f}g^{\lambda\mu}h^\nu h^\rho\right]\partial_{\lambda\mu\nu\rho}$$

et aux ondes d'Alfven déterminées par l'opérateur différentiel

$$\mathrm{Q}^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu} = [(rf + \mu_0|h|^2)\,u^\lambda u^\mu - \mu_0 h^\lambda h^\mu]\,\partial_{\lambda\mu}.$$

On vérifie que, pour $fr'_f/r > 1$, les vitesses $\mathrm{V}_{\mathrm{II}}^{(1)}$, $\mathrm{V}_{\mathrm{II}}^{(2)}$, V_{A} correspondant à ces ondes sont inférieures à c et que V_{A} est intermédiaire entre $\mathrm{V}_{\mathrm{II}}^{(1)}$ et $\mathrm{V}_{\mathrm{II}}^{(2)}$.

A l'aide des équations de Maxwell, on déduit par dérivation de (2.3) le long des lignes de courant :

$$(3.1)\qquad \begin{aligned}&\frac{1}{2}u^\alpha u^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta|h|^2 + u^\beta\nabla_\beta(|h|^2\nabla_\alpha u^\alpha) - h^\lambda\nabla_\lambda\nabla_\alpha h^\alpha\\ &\quad = \mathrm{D}\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 0 \text{ en } u^\rho,\ 1 \text{ en } h^\rho),\end{aligned}$$

Soit en substituant à $\nabla_\alpha h^\alpha$ et $\nabla_\alpha u^\alpha$ leurs valeurs tirées de (2.5) et de $\nabla_\alpha(ru^\alpha) = 0$

$$(3.2)\qquad \begin{aligned}&\frac{1}{2}rfu^\alpha u^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta|h|^2 + (rh^\alpha h^\beta - |h|^2 fr'_f u^\alpha u^\beta)\nabla_\alpha\nabla_\beta f\\ &\quad - \frac{r\mathrm{T}}{c^2}h^\alpha h^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta \mathrm{S} = \mathrm{E}\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 0 \text{ en } u^\rho,\ 1 \text{ en } h^\rho).\end{aligned}$$

Prenons, d'autre part, la dérivée contractée des équations (2.4). Il vient

$$\begin{aligned}&rfu^\beta\nabla_\beta\nabla_\alpha u^\alpha - (g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)\nabla_\alpha\nabla_\beta\frac{p}{c^2} - \frac{1}{2}\mu_0 g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta|h|^2\\ &\quad = \mathrm{F}\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 1 \text{ en } u^\rho,\ 1 \text{ en } h^\rho).\end{aligned}$$

On en déduit en remplaçant $\nabla_\alpha u^\alpha$ et dp par leurs valeurs :

$$(3.3)\qquad \begin{aligned}&\frac{1}{2}\mu_0 g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta|h|^2 + [r(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta) + fr'_f u^\alpha u^\beta]\nabla_\alpha\nabla_\beta f\\ &\quad - \frac{r\mathrm{T}}{c^2}(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)\nabla_\alpha\nabla_\beta \mathrm{S} = \mathrm{G}\,(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 1 \text{ en } u^\rho,\ 1 \text{ en } h^\rho).\end{aligned}$$

De (3.2) et (3.3) on déduit par dérivation

$$(3.4)\qquad \mathrm{P}^{\lambda\mu\nu\rho}\partial_{\lambda\mu\nu\rho}f - \frac{\mathrm{T}}{c^2}\mathrm{P}^{\lambda\mu\nu\rho}\partial_{\lambda\mu\nu\rho}\mathrm{S} = \mathrm{H}\,(4 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 3 \text{ en } f,\ 3 \text{ en S},\ 3 \text{ en } u^\rho,\ 3 \text{ en } h^\rho)$$

et

(3.5) $$P^{\lambda\mu\nu\rho}\,\partial_{\lambda\mu\nu\rho}|h|^2-\frac{2T}{c^2}r'_f[|h|^2(g^{\lambda\mu}-u^\lambda u^\mu)+h^\lambda h^\mu]u^\nu u^\rho\partial_{\lambda\mu\nu\rho}S$$
$$=J\,(4 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 3 \text{ en } f,\ 3 \text{ en S},\ 3 \text{ en } u^\rho,\ 3 \text{ en } h^\rho).$$

4. *Nous adoptons ici pour inconnues les fonctions* $g_{\lambda\mu}$, f, S, $|h|^2$, u^ρ, h^ρ. Faisons agir sur les équations de Maxwell l'opérateur $h^\beta\nabla_\beta$ et sur le système différentiel (2.4) l'opérateur $u^\beta\nabla_\beta$. En combinant les résultats, on obtient

(4.1) $$Q^{\lambda\mu}\nabla_\lambda\nabla_\mu u^\tau-\frac{1}{2}\mu_0 u^\lambda\nabla^\tau\nabla_\lambda|h|^2=K^\tau(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } f,\ 2 \text{ en S},\ 1 \text{ en } u^\rho,\ 1 \text{ en } h^\rho),$$

On établit d'autre part, à partir de (2.3), (2.4) et (3.4) que

$$P^{\lambda\mu\nu\rho}\partial_{\lambda\mu\nu\rho}(u^\alpha u^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta|h|^2)=L\,(6 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 5 \text{ en } f,\ 5 \text{ en } |h|^2,\ 5 \text{ en S},\ 5 \text{ en } u^\rho,\ 4 \text{ en } h^\rho).$$

De (4.1) il résulte ainsi par dérivation

(4.2) $$u^\rho P^{\alpha\beta\delta\gamma}Q^{\lambda\mu}\partial_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu\rho}u^\tau=M^\tau(7 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 6 \text{ en } f,\ 6 \text{ en } |h|^2,\ 6 \text{ en S},\ 6 \text{ en } u^\rho,\ 5 \text{ en } h^\rho).$$

5. Toute solution de (V), écrite en coordonnées harmoniques ($F^\rho=0$), est solution du système (VI) suivant, aux inconnues $g_{\lambda\mu}$, f, $|h|^2$, S, u^ρ, h^ρ, constitué par les équations analogues à (IV_1) soit

(VI_1) $$u^\rho g^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu\rho}g_{\alpha\beta}=N_{\alpha\beta}(2 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 1 \text{ en } u^\rho,\ 0 \text{ en } h^\rho).$$

les équations dérivées le long des lignes de courant de (3.4) et (3.5) qui peuvent s'écrire, compte tenu de $u^\rho\partial_\rho S=0$ et des équations de Maxwell

(VI_2) $$u^\rho P^{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_{\alpha\beta\gamma\delta\rho}f=X\,(5 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 4 \text{ en } f,\ 4 \text{ en S},\ 4 \text{ en } u^\rho,\ 3 \text{ en } h^\rho),$$

(VI_3) $$u^\rho P^{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_{\alpha\beta\gamma\delta\rho}|h|^2=X'\,(5 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 4 \text{ en } f,\ 4 \text{ en S},\ 4 \text{ en } u_\rho,\ 3 \text{ en } h^\rho)$$

par l'équation

(VI_4) $$u^\rho\partial_\rho S=0$$

par l'équation (4.2), soit

(VI_5) $$u^\rho P^{\alpha\beta\gamma\delta}Q^{\lambda\mu}\partial_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu\rho}u^\tau=M^\tau(7 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 6 \text{ en } f,\ 6 \text{ en } |h|^2,\ 6 \text{ en S},\ 6 \text{ en } u^\rho,\ 5 \text{ en } h^\rho)$$

et par les équations de Maxwell :

(VI_6) $$u^\rho\partial_\rho h^\tau=Y^\tau(1 \text{ en } g_{\alpha\beta},\ 1 \text{ en } f,\ 1 \text{ en S},\ 1 \text{ en } u^\rho,\ 0 \text{ en } h^\rho).$$

Nous pouvons attribuer aux inconnues les indices suivants :

$$s(g_{\lambda\mu})=7,\quad s(f)=6,\quad s(|h|^2)=6,\quad s(S)=6,\quad s(u^\rho)=6,\quad s(h^\rho)=5$$

et aux équations les indices

$$t(1)=5,\quad t(2)=2,\quad t(3)=2,\quad t(4)=6,\quad t(5)=0,\quad t(6)=5.$$

Les opérateurs figurant aux premiers membres sont d'ordre $s(\tau)-t(\tau)+1$ et leurs coefficients ne dépendent que des inconnues elles-mêmes; les seconds membres dépendent des dérivées des inconnues d'ordre $\leq s(\sigma)-t(\tau)$.

Supposons les données de Cauchy ($g_{\alpha\beta}$, $\partial_0 g_{\alpha\beta}$, h^α) sur l'hypersurface $\Sigma(x^0 = 0)$ telles que :

a. la forme quadratique ($g_{\lambda\mu}$) soit hyperbolique normale, Σ étant orientée dans l'espace relativement au cône élémentaire correspondant;

b. on ait $F^\rho = 0$ sur Σ;

c. il existe des valeurs admissibles sur Σ pour f, S, p, u^ρ compatibles avec les relations $S^0_\alpha = \chi\Theta^0_\alpha$ et $h^\alpha u_\alpha = 0$, avec $fr'_f/r > 1$.

Les opérateurs figurant aux premiers membres de (VI_1) à (VI_4) et (VI_6) sont strictement hyperboliques; $Q^{\lambda\mu}\partial_{\lambda\mu}$ n'est pas strictement hyperbolique, mais est le produit de deux opérateurs strictement hyperboliques, de telle sorte que le premier membre de (VI_5) s'exprime à l'aide du produit de *trois* opérateurs strictement hyperboliques.

Au problème de Cauchy relatif à (V) correspond un problème de Cauchy relatif à (VI). D'après Leray et Ohya ([3]), complété par Leray ([4]), ce dernier problème admet un théorème local d'existence et d'unicité dans une classe $\gamma^{s(\sigma)+6,(\alpha)}$ ($1 \leq \alpha \leq 3/2$) ([5]) convenable de fonctions indéfiniment différentiables.

On en déduit, comme dans (T. E.), *un théorème local d'existence et d'unicité pour le problème de Cauchy relatif à* (V) *dans des classes de Gevrey convenables.*

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 329. Nous conservons ici les notations de ce travail.

([2]) Y. Choquet-Bruhat, *Astron. Acta*, 6, 1960, p. 354-365; Pham-Mau-Quan, *Magnétohydrodynamique relativiste*, Conférence au Séminaire Cabannes, 1963 (ronéotypée).

([3]) J. Leray et Y. Ohya, *Systèmes linéaires hyperboliques non stricts*, Séminaire Leray, Collège de France, 1964 (ronéotypé).

([4]) Je dois le théorème employé ici à une communication écrite de M. Leray.

([5]) $\gamma^{r,(\alpha)}$ désigne l'ensemble des fonctions dont les dérivées d'ordre $\leq r$ appartiennent à la classe $\gamma^{(\alpha)}$ de Gevrey.

(6, *avenue Paul Appell, Paris.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Étude numérique de la diffraction par un réseau.* Note (*) de M. **Roger Petit**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Une série de calculs effectués sur ordinateur I. B. M. 7094 montrent que la méthode exposée dans une Note précédente (1) est numériquement exploitable pour des réseaux échelette à sillons profonds.

1. *Rappel théorique.* — Le réseau est une surface cylindrique $\mathcal{R}$ dont les génératrices sont parallèles à Oz et dont la directrice est la courbe $z = 0$, $y = f(x)$. $f(x)$ est une fonction de période $d = 2\pi/K$. $\vec{E}$ est parallèle aux sillons, donc à Oz. Le métal est infiniment conducteur. L'onde incidente $E^i = \exp(ik(x\sin\theta - y\cos\theta))$ est caractérisée par sa longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ et son angle d'incidence θ.

Si $\tilde{E}(x, y)$ est la fonction égale au champ diffracté E^d au-dessus de $\mathcal{R}$, et à $E^p = - E^i$ au-dessous, on montre, en généralisant les calculs developpés dans (1) lorsque $\theta = 0$, que

$$\tilde{E}(x, y) = \int_0^d R(x - x', y - f(x'))\,\varphi(x')\,dx', \tag{1}$$

avec

$$R(x, y) = \frac{kK}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\chi_n}\exp(inKx + i\chi_n|y|),$$

$$\chi_n = \sqrt{k^2 - (nK + k\sin\theta)^2} \quad \text{ou} \quad \chi_n = -\sqrt{k^2 - (nK + k\sin\theta)^2}.$$

φ est solution de l'équation de Fredholm singulière :

$$\int_0^d \rho(x, x')\,\varphi(x')\,dx' = -\exp(ikf(x)\cos\theta) = g(x), \tag{2}$$

où

$$\rho(x, x') = R(x - x', f(x) - f(x')) = \frac{kK}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\chi_n}\exp(inK(x - x') + i\chi_n|f(x) - f(x')|)$$

— Si $y > \max f(x)$:

$$\tilde{E} = E^d = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} B_n E_n(x, y) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} B_n \exp\left(ik\left(x\left(\sin\theta + \frac{nK}{k}\right) + \frac{\chi_n}{k}y\right)\right), \tag{3}$$

$$B_n = \frac{kK}{2\pi\chi_n}\int_0^d \varphi(x')\exp(inKx' - i\chi_n f(x'))\,dx'. \tag{4}$$

U désignant l'ensemble des entiers qui rendent χ_n^2 positif, à tout $n \in U$ correspond une onde plane. $B_n^* B_n$ est l'énergie associée à cette onde, et la conservation de l'énergie impose

$$\sum_{n\in U} B_n^* B_n \frac{\chi_n}{k} = \cos\theta \quad [\textit{voir } (2), \text{p. } 266]. \tag{5}$$

— Si $y < \min f(x)$:

$$\tilde{E} = E^p = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_n \exp\left(ik\left(x\left(\sin\theta + \frac{nK}{k}\right) - \frac{\chi_n}{k} y\right)\right), \tag{6}$$

$$C_n = \frac{kK}{2\pi\chi_n} \int_0^d \varphi(x') \exp(inKx' + i\chi_n f(x'))\, dx'. \tag{7}$$

Puisque $E^p = -\exp(ik(x \sin\theta - y\cos\theta))$ tous les C_n sont nuls, sauf C_0 qui est égal à — 1.

— Dans la mesure où $R(x, y)$ peut être remplacé par son développement en y limité au second ordre, (3) que nous désignons sous le nom de développement de Rayleigh, est valable partout au-dessus du réseau.

2. *Principe des calculs.* — En développant toutes les fonctions périodiques rencontrées sur la base des $e_j = \exp(ijKx)$, c'est-à-dire en posant

$$\varphi(x) = \sum_j \varphi_j e_j \qquad \text{et} \qquad g(x) = \sum_j g_j e_j.$$

l'équation (2) conduit au système infini :

$$\sum_{j'} \rho_{jj'} \varphi_{j'} = g_j,$$

$$\rho_{jj'} = \int_0^d \int_0^d \rho(x, x') \exp(iK(j'x' - jx)\, dx\, dx'; \qquad g_j = \int_0^d g(x) \exp(-ijKx)\, dx.$$

Cherchons une solution approchée en ne conservant que N termes dans ρ et J termes dans les développements de g et φ. Après avoir calculé J^2 coefficients de matrice et J coefficients de Fourier de g, nous obtenons J coefficients de Fourier de φ en résolvant un système linéaire de rang J. Si nous adoptons comme expression approchée de φ les J premiers termes de son développement, (4) et (7) nous fournissent des valeurs approchées des B_n et C_n; (1) permet de dresser la « carte du champ ». Pour chacun des exemples déjà étudiés, une série de tests, correspondant à des valeurs croissantes de N et J, a permis de constater la convergence de la série des valeurs approchées successives d'un même B_n. On peut se faire une idée de la valeur de la solution approchée adoptée en se souvenant que pour la solution exacte : la relation (5) est vérifiée.

$C_n^* C_n$ est égal à 0 ou 1 suivant que n est différent ou égal à 0,

$$\varepsilon = \mathrm{mod}[E^d(x, f(x)) + E^i(x, f(x))] = 0 \quad \text{(condition aux limites)}.$$

3. *Exemples de résultats :*

A. Le profil est celui de la figure 1; $\theta = 0$, $OA = d = 1{,}25\ \mu$, $\lambda = 0{,}546\ \mu$. C'est le cas de l'incidence normale; (5) impose

$$\sum_{n \in U} B_n^* B_n \frac{\chi_n}{k} = 1.$$

TABLEAU A 1.

Exemple n°	1.	2.	3.	4.
$\mathrm{tg}\,\alpha$	0,30	0,30	0,80	1
J	9	13	11	13
N	19	27	23	27
$B_0^* B_0$	0,1791	0,1796	0,2863	0,4569
$B_1^* B_1 = B_{-1}^* B_{-1}$	0,3972	0,3974	0,0450	0,1137
$B_2^* B_2 = B_{-2}^* B_{-2}$	0,1071	0,1072	0,6442	0,3424
$C_0^* C_0$	0,9977	0,9985	1,0075	1,0338
$C_n^* C_n,\ n \neq 0$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
$\sum_{n \in U} B_n^* B_n \frac{\chi_n}{k}$	0,9980	0,9990	0,9942	0,9948

Le tableau A 1 résume quelques calculs; les valeurs de ε associées sont généralement de l'ordre de 10^{-2} sur les pentes des sillons et de 10^{-1} sur les arêtes (points anguleux du profil). Le tableau A 2 rappelle les résultats obtenus à partir d'un développement de Rayleigh ([3]) et permet de noter les progrès accomplis.

TABLEAU A 2.

Exemple n°	1'.	3'.	4'.
$\mathrm{tg}\,\alpha$	0,30	0,80	1
p	15	15	15
$B_0^* B_0$	0,1810	0,2866	0,2776
$B_1^* B_1 = B_{-1}^* B_{-1}$	0,3971	0,0316	0,0951
$B_2^* B_2 = B_{-2}^* B_{-2}$	0,1058	0,5849	0,2602
$\sum_{n \in U} B_n^* B_n \frac{\chi_n}{k}$	0,9985	0,9127	0,7021

B. Le profil est celui de la figure 2. Nous confrontons nos résultats avec des mesures effectuées dans l'infrarouge publiées par J. Strong ([4]). On représente l'efficacité dans l'ordre — 1 pour une deviation Δ donnée

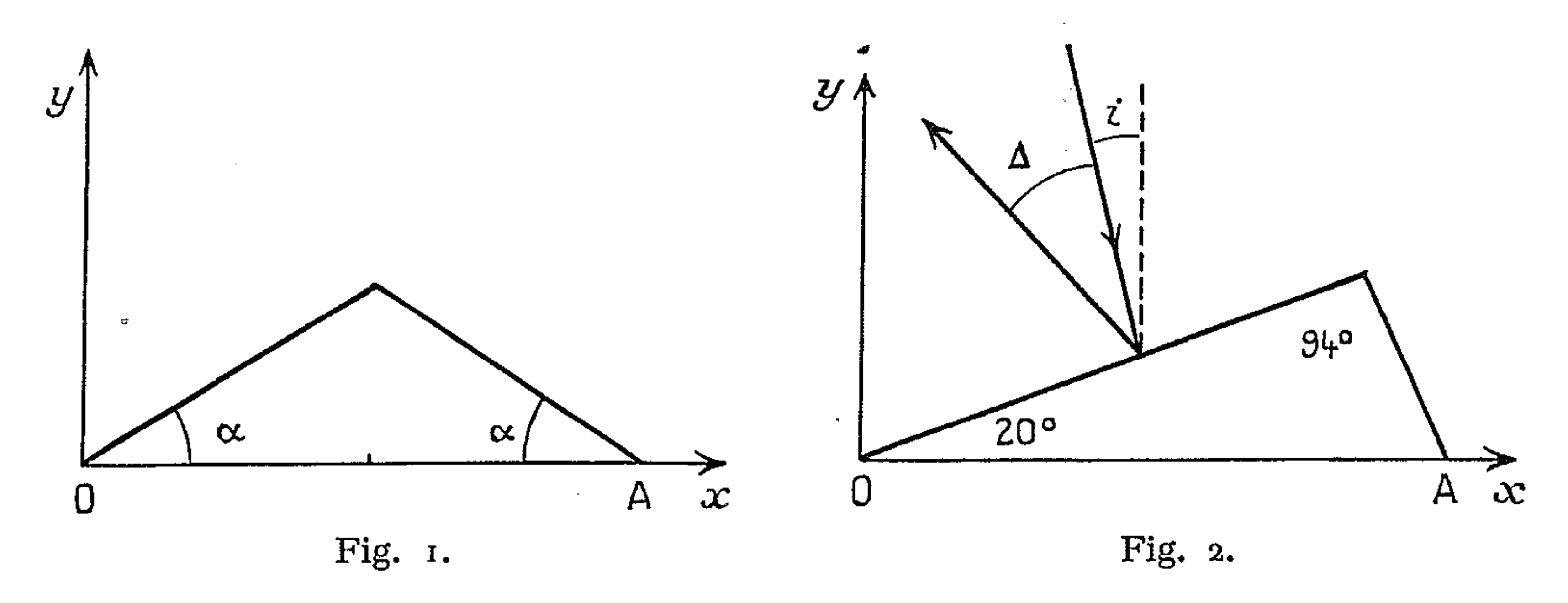
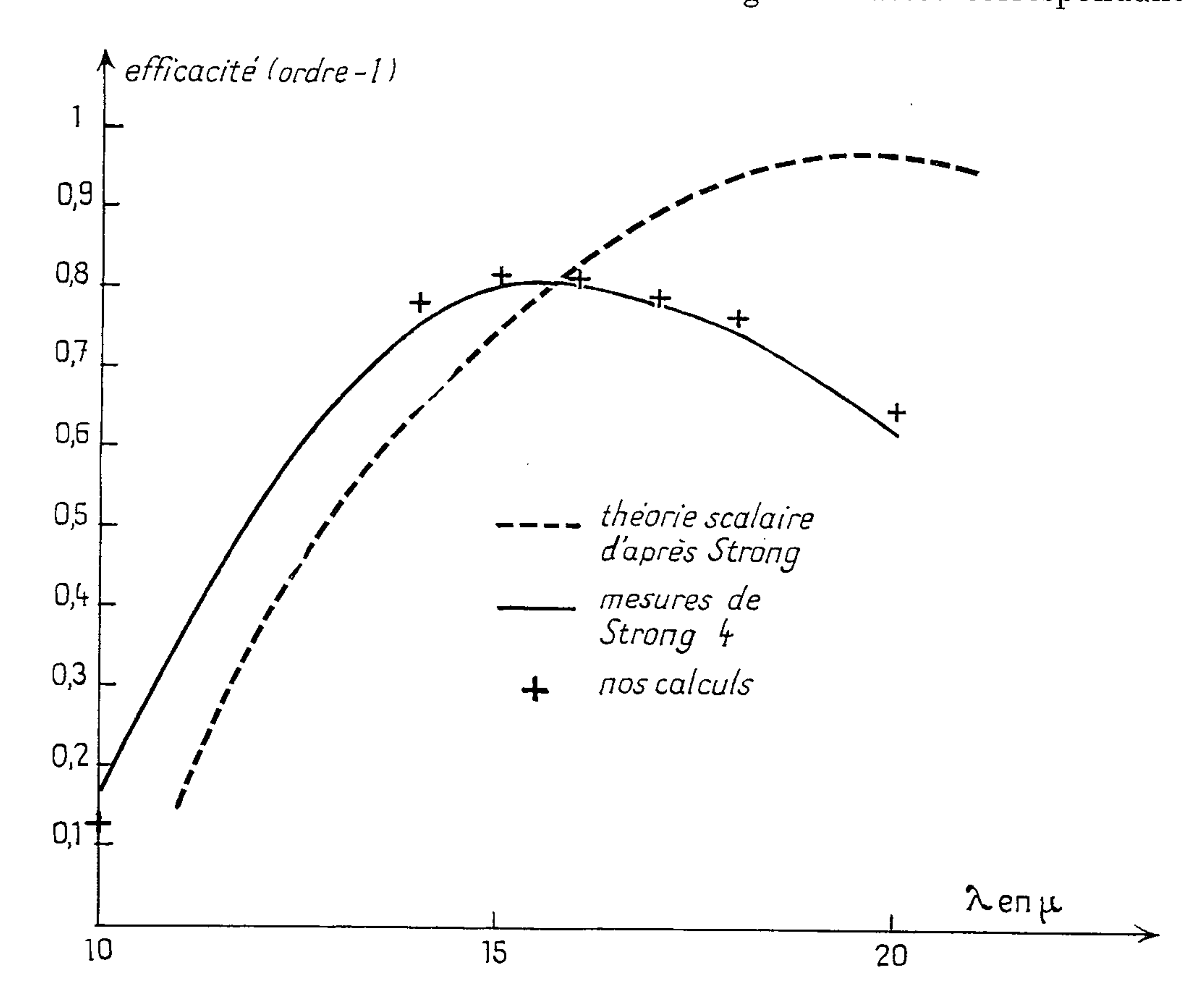


Fig. 1. Fig. 2.

en fonction de λ. La courbe théorique est très voisine de la courbe expérimentale; le maximum d'efficacité se situe au voisinage de 15 μ alors qu'il est prévu pour 19 μ par les formules élémentaires.

4. *Conclusion.* — L'examen des nombreux résultats déjà obtenus permet de penser que la méthode proposée s'applique à tous les profils usuels. La détermination de la distribution de l'énergie diffractée correspondant



à une incidence et un profil déterminés demande environ 1 mn de calcul. L'étude de l'autre cas fondamental de polarisation ($\vec{H}$ parallèle aux sillons) est en cours.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) R. Petit et M. Cadilhac, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2077.
(2) R. Petit, *Rev. Optique*, 42, 1963, p. 263-281.
(3) R. Petit, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2018.
(4) J. Strong, *Concepts of Classical Optics*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1958, p. 604, *fig.* P 5.

(*Institut d'optique,*
3, *boul. Pasteur, Paris,* 15e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Transformation généralisée de Bogoliubov et solutions de l'équation de Dirac.* Note (*) de M. **Raoelina Andriambololona**, Mme **Madeleine Sirugue-Collin** et M. **Michel Sirugue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Envisageant en théorie des champs une transformation de Bogoliubov généralisée, nous montrons qu'elle peut toujours être mise sous une forme dépendant essentiellement de deux paramètres.
Nous étudions ensuite le cas où les quasi-particules définis par la transformation sont des fermions libres et déterminons les conditions que cette propriété impose aux paramètres.

On considère les transformations généralisées de Bogoliubov définies de la façon suivante : ce sont les transformations qui associent à un ensemble d'opérateurs (b, d) un autre ensemble d'opérateurs (α, β) de même loi de commutation. Nous nous placerons dans le cas particulier, intéressant en théorie des champs, où la transformation commute avec le nombre baryonique B, l'impulsion P, le moment angulaire J; ceci impose à la transformation d'être de la forme

$$\alpha(k, r) = h(k, r)\, b(k, r) + l(k, r)\, d^*(-k, r) \quad (k,\ \text{impulsion});$$
$$\beta(-k, r) = f(k, r)\, d(-k, r) + g(k, r)\, b^*(k, r) \quad (r,\ \text{hélicité}).$$

D'après le théorème de von Neuman, dans un espace de dimension finie, deux représentations d'une loi de commutation déterminée sont unitairement équivalentes. Par analogie, nous envisagerons la transformation $U = \exp(iA)$ telle que $UbU^{-1} = \alpha$ et $UdU^{-1} = \beta$; la forme la plus générale de A dépendant de quatre paramètres, nous pouvons trouver les formes les plus générales de l et de h en fonction de ces paramètres,

$$h = e^{-i\theta'_4}\left[\cos\theta' + i\frac{\theta'_3}{\theta'}\sin\theta'\right], \qquad f = e^{2i\theta'_4} h;$$
$$l = e^{-i\theta'_4}\left[\frac{\theta'_2 - i\theta'_1}{\theta'}\sin\theta'\right], \qquad g = -e^{2i\theta'_4} l;$$
$$\theta' = [\theta'^2_1 + \theta'^2_2 + \theta'^2_3]^{\frac{1}{2}}.$$

Cependant, considérant les coordonnées cylindriques $(\theta, \varphi, \theta_3)$ du point $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ et les coordonnées sphériques $(\theta', \psi', \varphi')$ du point $(\theta'_1, \theta'_2, \theta'_3)$, si l'on fait la transformation suivante :

$$\sin\theta = \sin\psi' \operatorname{tg}\theta', \qquad \operatorname{tg}\theta_3 = \cos\psi' \operatorname{tg}\theta', \qquad \varphi + \theta_3 = \varphi' + 2k\pi, \qquad \theta_4 = \theta'_4,$$

les fonctions h et l se mettent sous une forme beaucoup plus simple, les quatre paramètres ne jouant pas le même rôle :

$$h = e^{-i\theta_4} e^{i\theta_3} \cos\theta, \qquad l = e^{-i\theta_4} e^{i\theta_3} e^{i\varphi} \sin\theta;$$

θ_1 et θ_2 sont seuls intéressants, θ_3 et θ_4 correspondant à des phases. C'est cette forme qui a été signalée par Umezawa, Takahashi et Kamefuchi (1) comme étant la forme la plus générale de la transformation de Bogoliubov commutant avec B, P et J.

Considérons maintenant le développement de l'opérateur de champ de nucléon :

$$\psi(x) = \frac{1}{V}\sum_{k,r}\left[b(k, r)\, u(k, r)\, e^{i\vec{k}.\vec{x}} + d^*(k, r)\, v(k, r)\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}}\right],$$

$b(k, r)$ et $d(k, r)$ sont respectivement l'annihilateur d'un fermion N et le créateur d'un antifermion $\bar{N}$ d'impulsion k et d'hélicité r. $u(k, r)$ et $v(k, r)$ sont solutions de l'équation de Dirac habituelle. En remplaçant $b(k, r)$ et $d(k, r)$ par leurs transmués $\alpha(k, r)$ et $\beta(k, r)$ dans la transformation de Bogoliubov généralisée, nous voyons que

$$(1) \qquad \psi(x) = \frac{1}{V}\sum_{k,r}\left[\alpha(k, r)\, U(k, r)\, e^{i\vec{k}.\vec{x}} + \beta^*(k, r)\, V(k, r)\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}}\right].$$

Umezawa, Takahashi et Kamefuchi ont montré que la diagonalisation d'un hamiltonien de Fermi imposait aux paramètres θ et φ une certaine forme

$$\theta(k, r) = \theta(|k|) \qquad \text{et} \qquad \varphi(k, r) = \varepsilon_r \varphi(|k|)$$

et que, dans ces conditions, $U(k, r)$ et $V(k, r)$ satisfont à l'équation de Dirac généralisée :

$$(\gamma^\mu k_\mu + m + g\gamma_5)\, U = 0.$$

Inversement, si nous imposons à U et V, définis par la relation (1) de vérifier l'équation de Dirac généralisée, nous trouvons qu'une des solutions possibles en θ et φ est celle imposée par la diagonalisation de l'hamiltonien de Fermi.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) UMEZAWA, TAKAHASHI et KAMEFUCHI, *The mass level and the broken symmetry in terms of inequivalent representations*, Preprint, à publier in *Annals of Physics*.

(*Laboratoire de Physique théorique
de la Faculté des Sciences de Marseille*, 3e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul des intensités de diffraction des rayons X et des électrons par les molécules.* Note (*) de M. **Claude Tavard** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des calculs théoriques ont montré la répercussion de l'effet de liaison chimique sur les intensités de diffraction des rayons X et des électrons [(1) à (5)]. Ces prévisions ont été vérifiées par des travaux expérimentaux récents [(6), (7)]. L'une des majeures difficultés rencontrées dans ces calculs tient à l'évaluation des facteurs de diffusion à deux centres, pour lesquels des méthodes de calcul ont été élaborées [(4), (8)]. Nous nous proposons, dans une série d'articles, de généraliser les résultats obtenus, résultats qui, par ailleurs, suggèrent une méthode de calcul des intégrales de répulsion multicentriques. Ces résultats constituent une généralisation d'un travail signalé (8). Nous nous proposons d'examiner dans cette Note le cas des orbitales du type de Slater μs

$$\mu s = \frac{N_\mu}{\sqrt{4\pi}} r_A^{\mu-1} e^{-\zeta_\mu r_A} = \sqrt{\frac{(2\zeta_\mu)^{2\mu+1}}{4\pi(2\mu)!}} r_A^{\mu-1} e^{-\zeta_\mu r_A}. \tag{1}$$

L'étude détaillée des intensités de diffraction (4) montre qu'il est nécessaire d'évaluer des facteurs de diffusion monoélectroniques à un ou deux centres. Les facteurs de diffusion à un centre peuvent être évalués sous une forme entièrement analytique (3). Les facteurs de diffusion à deux centres ont pour expression

$$f(\varphi_A \varphi_B) = \int e^{ik\vec{s}.\vec{r}} \varphi_A(\vec{r}) \varphi_B^*(\vec{r})\, d\vec{r}, \tag{2}$$

où $\vec{s}$ est le vecteur de diffusion et φ_A et φ_B sont deux orbitales monoélectroniques centrées sur les noyaux A et B respectivement. Dans le cas considéré, nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} f(\mu S_A \nu S_B) &= \frac{N_\mu N_\nu}{4\pi} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B} \int e^{-\zeta_A r_A} e^{-\zeta_B r_B} e^{ik\vec{s}.\vec{r}_B} r_A^{\mu-1} r_B^{\nu-1} d\vec{r}_B \\ &= \frac{N_\mu N_\nu}{4\pi} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B} (-1)^{\mu+\nu} \frac{\partial^{\mu-1}}{\partial\zeta_A^{\mu-1}} \frac{\partial^{\nu-1}}{\partial\zeta_B^{\nu-1}} \int e^{ik\vec{s}.\vec{r}_B} e^{-\zeta_B r_B} e^{-\zeta_A |\vec{R}_{AB}+\vec{r}_B|} d\vec{r}_B. \end{aligned} \tag{3}$$

On peut montrer, par ailleurs, qu'il est possible d'écrire l'intégrale du second membre de cette expression, compte tenu de

$$e^{-\zeta_A |\vec{R}_{AB}+\vec{r}|} = \frac{1}{2\pi^2}\left(-\frac{\partial}{\partial\zeta_A}\right) \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{R}_{AB}+\vec{r})}}{q^2+\zeta_A^2} \tag{4}$$

sous la forme (8)

$$I = \frac{1}{2\pi^2}\left(-\frac{\partial}{\partial\zeta_A}\right) \iint d\vec{q}\, d\vec{r} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{R}_{AB}+\vec{r})}}{q^2+\zeta_A^2} e^{ik\vec{s}.\vec{r}} e^{-\zeta_B r}. \tag{5}$$

De plus, en utilisant la relation (6) et l'identité de Feynman (7),

$$(6)\qquad \int e^{i(\vec{q}+k\vec{s})\vec{r}}\, e^{-\zeta_B r}\, d\vec{r} = 4\pi\left(-\frac{\partial}{\partial\zeta_B}\right)\left[\frac{1}{\zeta_B^2+|\vec{q}+k\vec{s}|^2}\right],$$

$$(7)\qquad \frac{1}{(q^2+\zeta_A^2)\,(\zeta_B^2+|\vec{q}+k\vec{s}|^2)} = \int_0^1 \frac{dx}{\left[|\vec{q}+xk\vec{s}|^2+\mu^2\right]^2}$$

dans laquelle nous avons posé

$$(8)\qquad \mu^2 = x(1-x)\,k^2s^2+\zeta_A^2+x(\zeta_B^2-\zeta_A^2) = \frac{\lambda^2}{R_{AB}^2},$$

nous pouvons écrire

$$(9)\qquad I = \frac{2}{\pi}\frac{\partial}{\partial\zeta_A}\frac{\partial}{\partial\zeta_B}\int_0^1 dx\int d\vec{q}\,\frac{e^{i\vec{q}.\vec{R}_{AB}}}{\left[|\vec{q}+xk\vec{s}|^2+\mu^2\right]^2}.$$

Une intégration dans le plan complexe ([9]) conduit finalement à

$$(10)\qquad I = 2\pi\frac{\partial}{\partial\zeta_A}\frac{\partial}{\partial\zeta_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}\,\frac{e^{-\mu R_{AB}}}{R_{AB}},$$

$$(11)\qquad f(\mu s_A\, \nu s_B) = N_\mu N_\nu\,\frac{R_{AB}}{2}\,e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\,(-1)^{\mu+\nu}\,\frac{\partial^\mu}{\partial\zeta_A^\mu}\frac{\partial^\nu}{\partial\zeta_B^\nu}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}\,\frac{e^{-\lambda}}{\lambda}.$$

La fonction $(e^{-\lambda}/\lambda)$ est la fonction $h_0(\lambda)$ de Hankel, dont les propriétés mathématiques sont bien connues ([10]); en particulier, les relations de récurrence pour la fonction

$$(12)\qquad K_n(\lambda) = \frac{h_n(\lambda)}{\lambda^n},$$

$$(13)\qquad K_{n+2}(\lambda) = \frac{[(2n+3)\,K_{n+1}(\lambda)+K_n(\lambda)]}{\lambda^2}$$

permettent leur évaluation numérique. La propriété

$$(14)\qquad \frac{d}{d\lambda}[K_n(\lambda)] = -\lambda\, K_{n+1}(\lambda)$$

sera utilisée dans la démonstration qui suit.

En écrivant λ sous la forme

$$(15)\qquad \lambda = R_{AB}\sqrt{x(1-x)\,k^2s^2+(1-x)\,\zeta_A+\zeta_B} = \sqrt{\alpha^2+\beta^2+k^2s^2x(1-x)}$$

et en calculant

$$(16)\qquad H_t^j(\lambda) = (-1)^t\frac{\partial^t}{\partial\alpha^t}[K_j(\lambda)],$$

nous obtenons, par un procédé de récurrence, l'expression

$$(17)\qquad H_t^j(\lambda) = \sum_{n=0}^{\left[\frac{t}{2}\right]}(-1)^n\alpha^{t-2n}\,\frac{t!}{2^n n!\,(t-2n)!}\,K_{t+j-n}(\lambda),$$

où $[t/2]$ désigne la partie entière de $t/2$. Ce résultat étant vrai pour $t=0$

et $t = 1$, il est nécessaire d'effectuer la démonstration dans les deux cas où t est pair, puis impair. Vérifions ce résultat dans le premier cas. Nous avons

$$(18)\qquad H^{j}_{2t+1}(\lambda) = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\sum_{n=0}^{t}(-1)^n \alpha^{2t-2n}\frac{2t!}{2^n n!(2t-2n)!}K_{2t+j-n}(\lambda)\right]$$

$$= -\sum_{m=0}^{t-1}(-1)^m \alpha^{2t-2m-1}\frac{2t!}{2^m m!(2t-2m-1)!}K_{2t+j-m}(\lambda)$$

$$+\sum_{n=0}^{t}(-1)^n \alpha^{2t-2n+1}\frac{2t!}{2^n n!(2t-2n)!}K_{2t+j+1-n}(\lambda).$$

Posant $m = n-1$ dans le premier terme, nous arrivons à

$$(19)\qquad H^{j}_{2t+1}(\lambda) = \sum_{n=1}^{t}(-1)^n \alpha^{2t+1-2n}\frac{2t!(2n+2t+1-2n)}{2^n n!(2t+1-2n)!}K_{2t+1+j-n}(\lambda)$$
$$+\alpha^{2t+1}K_{2t+1+j}(\lambda),$$

ce qui prouve la validité de l'expression (17). Une démonstration analogue peut être faite dans le cas où l'indice t est impair.

Remarquons en outre que, en raison des symétries en α et β de la formule (15), ce résultat peut également être utilisé pour les dérivations en β. On déduit ainsi de l'ensemble de ces considérations une expression du facteur de diffusion à deux centres

$$(20)\qquad f(\mu s_A \nu s_B) = N_\mu N_\nu \frac{R_{AB}^{\mu+\nu+1}}{2} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} x^{\frac{\nu}{2}}(1-x)^{\frac{\mu}{2}} H^0_{\mu\nu}(\lambda),$$

où

$$(21)\qquad H^{j}_{\mu\nu}(\lambda) = \sum_{m=0}^{\left[\frac{\mu}{2}\right]}(-1)^m \frac{\mu!}{2^m m!(\mu-2m)!}\left[(1-x)^{\frac{1}{2}}R_{AB}\zeta_A\right]^{\mu-2m}$$
$$\times\sum_{n=0}^{\left[\frac{\nu}{2}\right]}(-1)^n \frac{\nu!}{2^n n!(\nu-2n)!}\left[x^{\frac{1}{2}}R_{AB}\zeta_B\right]^{\nu-2n}K_{\mu+\nu+j-m-n}(\lambda)$$

après utilisation des deux dernières relations

$$(22)\qquad \frac{\partial\alpha}{\partial\zeta_A} = R_{AB}(1-x)^{\frac{1}{2}};\qquad \frac{\partial\beta}{\partial\zeta_B} = R_{AB}x^{\frac{1}{2}}.$$

D'autres formes peuvent être trouvées à partir de l'expression (21). Ainsi

$$(23)\qquad f(\mu s_A \nu s_B) = N_\mu N_\nu \frac{R_{AB}^{\mu+\nu+1}}{2} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_A}\int_0^1 dx\, e^{-i(1-x)k\vec{s}.\vec{R}_{BA}}(1-x)^{\frac{\mu}{2}} x^{\frac{\nu}{2}} H^0_{\mu\nu}(\lambda)$$

et l'on peut transformer cette dernière expression en posant $y = 1-x$, ce qui revient à permuter ζ_A et ζ_B dans les résultats obtenus. On montre

aisément, à partir de l'expression (3), que

$$f(\mu s_A \nu s_B) = f(\nu s_B \mu s_A). \tag{24}$$

Le cas des orbitales de rang supérieur sera publié ultérieurement. Signalons, en outre, l'existence de formules analogues ([11]) obtenues par un développement différent ([4]) des facteurs de diffusion à deux centres.

L'intérêt de ces calculs ne se limite d'ailleurs pas au seul cas du calcul des intensités de diffraction. On constatera, en effet [([12]), ([13])], que les intégrales de répulsion multicentriques peuvent être écrites sous la forme

$$\begin{aligned}(25)\qquad &\left\langle \varphi_A(1)\,\varphi_B(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_C(2)\,\varphi_D(2) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{d\vec{q}}{q^2} \left\langle \varphi_A(1) \left| e^{i\vec{q}.\vec{r}_1} \right| \varphi_B(1) \right\rangle \left\langle \varphi_C(2) \left| e^{-i\vec{q}.\vec{r}_2} \right| \varphi_D(2) \right\rangle,\end{aligned}$$

expression dans laquelle apparaît un produit de facteurs de diffusion étudiés dans cet article et dont l'intérêt du calcul a été suggéré par le Docteur R. A. Bonham.

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) C. TAVARD, M. ROUX et M. CORNILLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3386.
([2]) C. TAVARD, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 165.
([3]) C. TAVARD, M. ROUAULT, M. ROUX et M. CORNILLE, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2390.
([4]) C. TAVARD, M. ROUAULT, M. ROUX et M. CORNILLE, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1324 et 1330.
([5]) R. A. BONHAM et T. IIJIMA, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1472, 2266 et 2769.
([6]) R. A. BONHAM et T. IIJIMA, *J. Chem. Phys.* (sous presse).
([7]) T. IIJIMA, R. A. BONHAM, M. ROUX, M. CORNILLE et C. TAVARD, *J. Chem. Phys.* (à paraître).
([8]) R. A. BONHAM, *J. Chem. Soc. Japan* (à paraître).
([9]) J. BASS, *Cours de Mathématiques*, Masson, Paris, 1956.
([10]) G. PETIAU, *Fonctions de la Physique mathématique*, C. N. R. S., Paris, 1957, chap. 9.
([11]) C. TAVARD, M. ROUAULT et M. ROUX, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
([12]) R. A. BONHAM, J. L. PEACHER et H. L. COX, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3083.
([13]) M. GELLER, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 4006.

(*Laboratoire de Diffraction électronique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise
et *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination des coefficients apparents de diffusion de l'ion* K^+ *dans un verre silico-sodo-calcique à l'aide de la spectrométrie de rayons* X. Note (*) de MM. **Jean Tochon** et **Charles Legrand**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La spectrométrie de rayons X a permis le dosage du K total introduit dans un verre silico-sodo-calcique au cours de l'échange Na^+, K^+ obtenu par immersion dans des bains de KNO_3 fondu à diverses températures. Les coefficients de diffusion ont été déterminés et l'on en a déduit la valeur de l'énergie d'activation de la diffusion de l'ion K^+ dans le milieu considéré.

On sait qu'on peut faire pénétrer par diffusion, dans les couches superficielles des verres, des ions alcalins provenant d'un bain de sel fondu [1]. Le cas étudié ici est celui de la migration de l'ion K^+ dans un verre contenant l'ion Na^+ (verre à glace). On a réalisé les échanges (Na^+, K^+) aux températures de 638, 668, 698 et 728°K, par immersion dans KNO_3 fondu, et l'on a déterminé par spectrométrie de rayons X, pour chaque température, le nombre d'ions-gramme de potassium $N(t)$ introduit par unité de surface d'échange, en fonction du temps t de traitement. (Toutes les unités sont exprimées dans le système C.G.S.)

Dans le phénomène d'échange entre deux ions de nature différente, le coefficient vrai de diffusion varie en fonction des concentrations locales. Toutefois, lorsque l'épaisseur de la couche intéressée par l'échange est petite par rapport aux dimensions des pièces traitées, comme c'est le cas ici, la quantité $N(t)$ reste proportionnelle à $\sqrt{t}$ et l'on peut définir, pour chaque température T, un coefficient apparent de diffusion [2] :

$$D = \frac{\pi}{4C_0^2}\,\frac{N^2(t)}{t},$$

expression dans laquelle C_0 est la concentration en ions sodium du verre initial.

Les méthodes d'analyse chimique permettent difficilement d'atteindre les variations de concentration globale — bien inférieures à 1 % — mises en jeu dans de tels échanges. L'emploi de traceurs radioactifs et de la spectrométrie γ comporte d'assez nombreuses difficultés si l'on ne dispose que d'isotopes à courte période. Aussi avons-nous pensé à la spectrométrie de rayons X qui ne semble pas avoir été utilisée à la résolution de tels problèmes.

Les échantillons, de forme rectangulaire (5 × 7 cm) ont été découpés dans un verre à glace commercial d'épaisseur 3,05 mm et de composition centésimale pondérale :

SiO_2	71,20	CaO	10,95
SO_3	0,35	MgO	3,00
Al_2O_3	0,65	Na_2O	13,65
Fe_2O_3	0,10	K_2O	0,08

Le bain de KNO_3 était contenu dans un récipient en Pyrex et maintenu dans un four à température constante à $\pm 1^0$ près.

Pour chaque température étudiée, on a effectué huit traitements de durée variant entre 16 mn et 48 h. Après traitement, les échantillons étaient refroidis rapidement à l'air et soigneusement lavés. Les bords

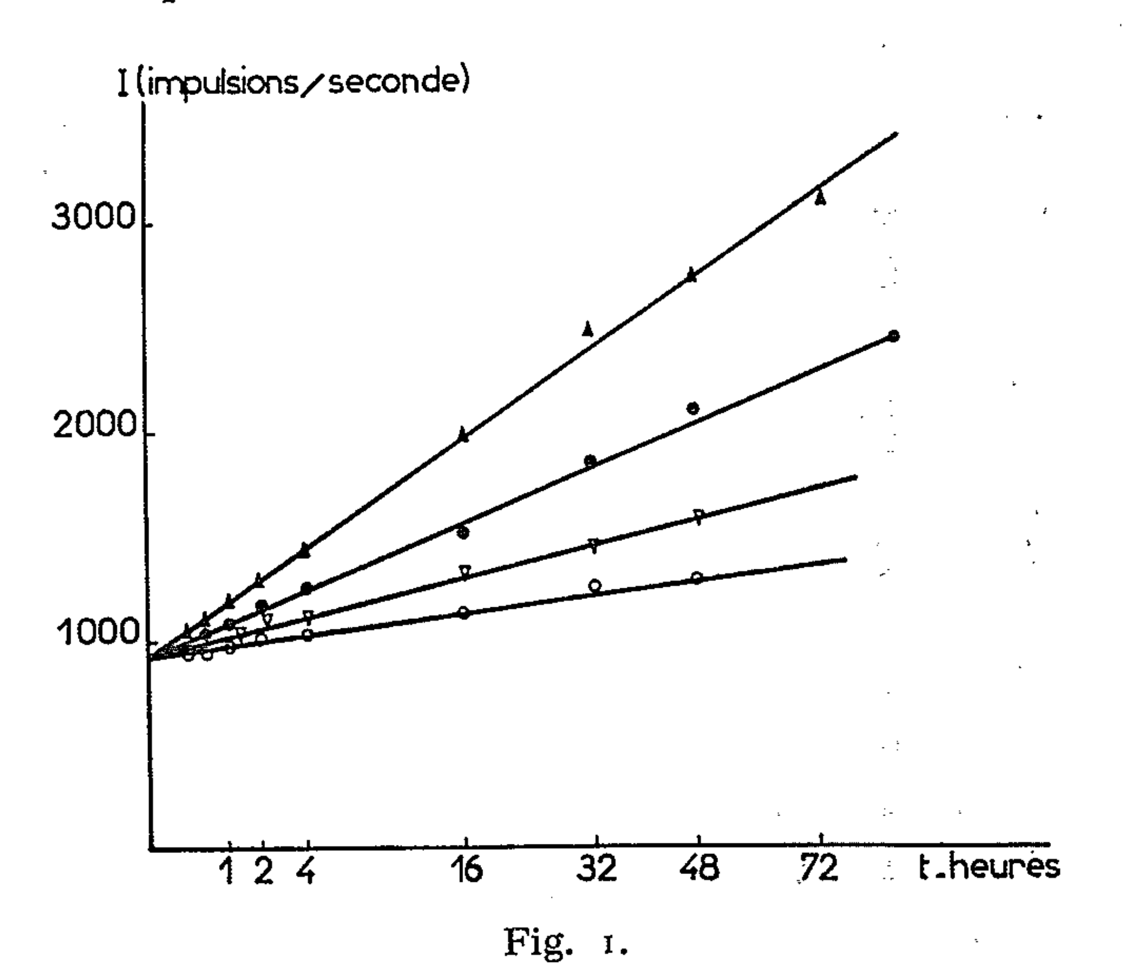


Fig. 1.

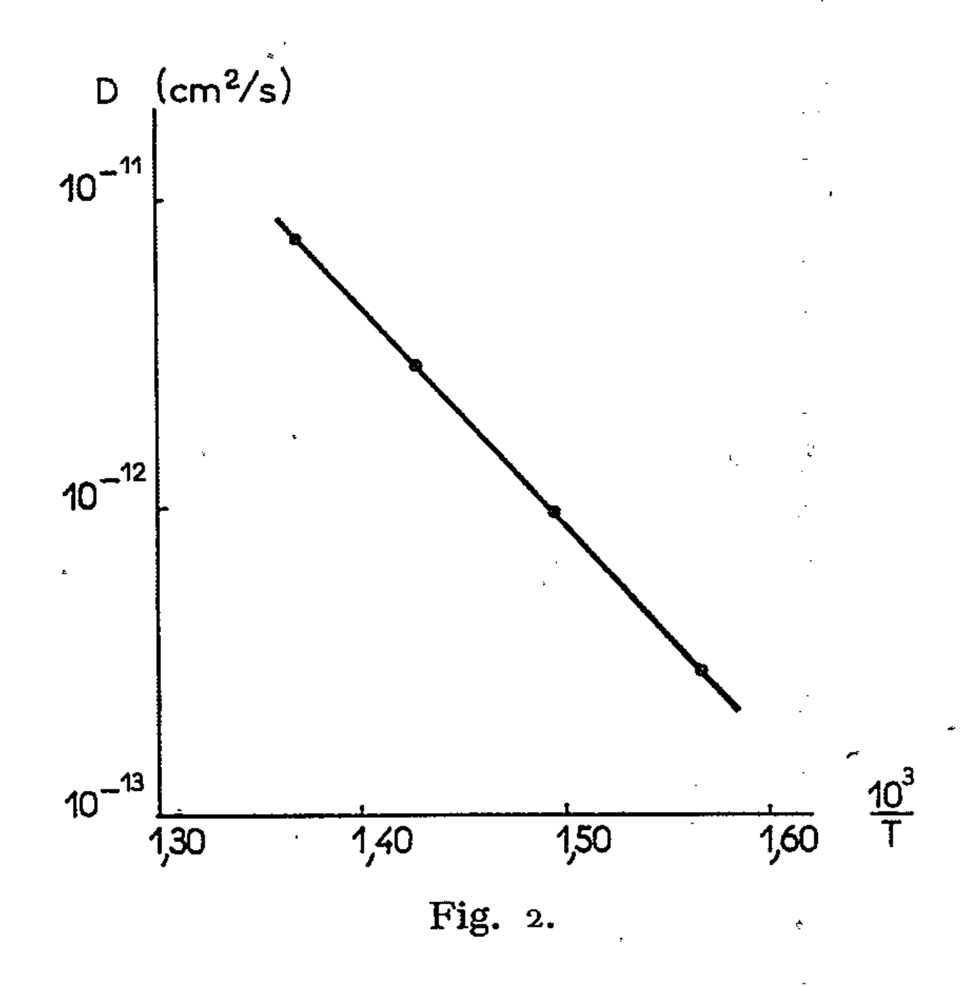


Fig. 2.

étaient découpés sur une largeur de 5 mm environ, afin d'éliminer les portions marginales. La partie centrale était réduite en une poudre fine, de granulométrie très inférieure à 40 μ. La concentration globale C du verre est donnée, en fonction de l'épaisseur *e*, par l'expression :

$$C = 2\,\frac{N(t)}{e}.$$

Nous avons opéré avec des pastilles obtenues en comprimant à la presse (1,5 kbar) des mélanges de poudre de verre et d'alcool polyvinylique (verre 65 %, PVA 35 %), pastilles pour lesquelles une bonne reproductibilité des mesures a été observée.

L'emploi d'un tube à anticathode de chrome et d'un cristal de pentaérythritol autorisait une bonne sensibilité (1300 impulsions/s pour une concentration en potassium de 0,1 %). Le nombre total d'impulsions enregistré pour chaque échantillon variait de 6.10^5 à 2.10^6. Nous avons vérifié que, dans le domaine des concentrations étudiées, les réponses fournies par les verres étalons ne manifestaient aucun effet de matrice; ces étalons étaient constitués par des verres à glace dans lesquels la somme $x\,Na_2O + y\,K_2O$ était constante, avec $x + y = 0{,}13$ (x et y représentant les concentrations molaires).

On a porté sur la figure 1, en nombre d'impulsions par seconde, l'intensité de fluorescence I en fonction de $\sqrt{t}$, pour chacune des quatre températures étudiées. Les courbes obtenues sont des droites, ce qui confirme bien que la quantité $N(t)$ est proportionnelle à $\sqrt{t}$. Du coefficient angulaire de chacune de ces droites, on déduit facilement, pour chaque température, la valeur de $N(t)$ et celle du coefficient apparent de diffusion D.

L'erreur sur les valeurs de $N(t)$ peut être évaluée, d'après la dispersion des points du graphique, à 2,5 % environ. L'erreur sur D est alors de 5 % environ. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

T (°K)	638	668	698	728
D (cm²/s)	$3{,}0.10^{-13}$	$9{,}7.10^{-13}$	$2{,}9.10^{-12}$	$7{,}6.10^{-12}$

On sait que la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température peut se traduire par une expression de la forme donnée par Eyring ([3])

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right),$$

où k est la constante de Boltzmann, H l'énergie d'activation liée à la hauteur des barrières de potentiel mises en jeu dans le processus de diffusion et D_0 une constante.

Les valeurs de log D sont portées sur la figure 2 en fonction de 1/T. On voit que la représentation est linéaire; H est donc une constante dans le domaine de température exploré. La valeur trouvée est

$$H = 1{,}4\ \text{eV}$$

(soit 33 kcal par ion-gramme de potassium).

Cependant, les valeurs du coefficient apparent de diffusion et de l'énergie d'activation ne suffisent pas à caractériser entièrement la cinétique

d'échange (Na^+, K^+) dans le verre à glace. Nous nous proposons de poursuivre cette étude par une analyse plus complète du phénomène en déterminant la répartition des concentrations en K^+ du verre en fonction de la distance à la surface d'échange.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) *Voir*, par exemple, E. L. WILLIAMS, *Glass Industry*, mai 1962, p. 257-261.

(2) J. R. H. DOREMUS, in *Modern Aspects of the Vitreous State*, 2, Butterworths, New-York, 1962.

(3) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, New-York, 1941.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.*
à Bellevue, Seine-et-Oise
et *Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure des propriétés électroniques jusqu'à* 4 500 bars *d'alliages* HgTe-CdTe. Note (*) de MM. **Michel Lallemand, Guillaume Weill, André Lacam** et **Michel Rodot**, transmise par M. Maurice Ponte.

Dans le cadre d'une étude sur les propriétés électriques des solides soumis à de hautes pressions hydrostatiques, la résistivité ρ et la constante de Hall R_H de solutions solides $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ont été mesurées jusqu'à 4 500 bars pour diverses valeurs de la composition x.

Ces résultats peuvent contribuer à préciser la structure de bande de ces matériaux. A partir de semblables mesures, Groves et Paul ([1]) suggèrent, pour l'étain gris, un modèle de bandes que d'autres auteurs [([2]), ([3])], utilisant des techniques différentes, ont ensuite étendu au tellurure de mercure. Dans cette conception, les alliages $Hg_{1-x}Cd_xTe$ passeraient d'une structure de bande (type semi-métal) à une autre (type semi-conducteur) pour une composition $x \simeq 15$ %.

Dispositif expérimental. — Les mesures ont été faites à la température ambiante dans une enceinte à haute pression qui fera l'objet d'une description détaillée dans une publication ultérieure. Le milieu compresseur est constitué par de l'azote sec. La contrainte appliquée est donc purement hydrostatique. La pression est mesurée, à 1 % près, au moyen d'un manomètre Heise (type Bourdon).

Les matériaux en expérience sont taillés en forme de plaquettes parallélépipédiques de dimensions $8 \times 4 \times 2$ mm environ, munies de cinq connexions électriques : deux amenées de courant et trois prises de potentiel. Le champ magnétique est produit par un électroaimant logé à l'intérieur de la bombe haute pression. Pour les mesures citées ici, nous avons limité l'induction à 0,23 Wb/m^2 de manière à éviter l'échauffement de la bobine. Nous avons vérifié que cette induction ne varie pas de plus de 1 % au cours d'une montée en pression de 1 à 4 500 bars. La température est mesurée et contrôlée par un thermocouple.

Pour les mesures de R_H et ρ, nous avons employé alternativement une méthode potentiométrique en courant continu et une méthode d'opposition en courant alternatif (200 Hz environ). Les deux méthodes ont une sensibilité de 5.10^{-4}; cependant la seconde présente l'avantage d'éliminer des effets parasites (thermoélectriques notamment); nous l'avons employée de préférence à la première, après nous être assurés de la concordance des résultats dans les deux cas.

Résultats des mesures. — Nos mesures ont porté sur neuf échantillons fournis par H. Rodot et R. Triboulet, du Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide. [On pourra se reporter aux références ([4]) et ([5])

pour ce qui concerne la synthèse et le contrôle des propriétés de ces matériaux.] Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Repère et composition % Cd.	Constante de Hall ($cm^3 . Cb^{-1}$). 300° K.	77° K.	Mobilité ($cm^2 . V^{-1} . s^{-1}$). 300° K.	77° K.	Observations.
A (0).....	— 14,0	— 99,5	27 500	29 300	Monocristallin. Intrinsèque à 300° K
B (0).....	— 10,2	— 18,2	7 500	7 800	Monocristallin. Extrinsèque dopé à l'aluminium
C (7).....	— 23	— 160	21 000	54 000	Monocristallin. Intrinsèque à 300° K
D (11)....	— 46	— 54,8	5 030	16 000	Polycristallin. Extrinsèque
E (15)....	— 90	— 36	11 200	1 450	Monocristallin. Compensé
F (25)....	— 126	— 212	1 165	520	Polycristallin. Extrinsèque. Non contrôlé
G (25)....	— 205	— 335	2 160	12 500	Polycristallin. Extrinsèque
H (34)....	— 8,2	— 11,0	5 100	17 000	Polycristallin. Extrinsèque
I (100)....	— 172	-	240	-	Monocristallin. Extrinsèque dopé à l'indium

Nous avons fait figurer dans le tableau II les valeurs mesurées des coefficients $(1/\rho)(d\rho/dP)_T$ et $(1/R_H)(dR_H/dP)_T$. Ces valeurs sont entachées d'une incertitude absolue de $\pm 2.10^{-6}$ et $\pm 5.10^{-6}$ bar^{-1} respectivement. Par ailleurs, le tableau II contient les valeurs des coefficients de pression de la concentration et de la mobilité des électrons. Ceux-ci sont déduits des grandeurs mesurées, par $n = 1/R_H e$, $\mu = R_H/\rho$, compte tenu de la valeur élevée du rapport des mobilités d'électron et de trou dans les échantillons intrinsèques. Seul le coefficient de la résistivité garde une valeur sensiblement constante dans la gamme de pressions explorées. Pour les autres, les valeurs portées dans le tableau sont celles qui correspondent à la pente à l'origine des courbes représentant Log R_H, Log n et Log μ en fonction de la pression.

TABLEAU II.

Repère.	Composition % Cd.	$\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T$ (*).	$\frac{1}{R_H}\left(\frac{\partial R_H}{\partial P}\right)_T$ (*).	$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T$ (*).	$\frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T$ (*).
A...........	0	+ 11	+ 48	+ 38	— 48
B...........	0	+ 14	+ 36	+ 22	— 36
C...........	7	+ 50	+ 80	+ 30	— 80
D...........	11	+ 59	+ 23	— 36	— 23
E...........	15	+ 145	+ 70	— 75	— 70
F...........	25	+ 94	+ 77	— 17	— 77
G...........	25	+ 29	+ 24	— 5	— 24
H...........	34	+ 22	0	— 22	0
I...........	100	+ 11	+ 6	— 7	— 6

(*) En 10^{-6} bar^{-1}.

Dans aucun cas, nous n'avons observé d'hystérésis dépassant la précision de nos mesures.

Les figures 1 et 2 illustrent respectivement les variations de la concentration électronique et de la mobilité de Hall en fonction de la pression.

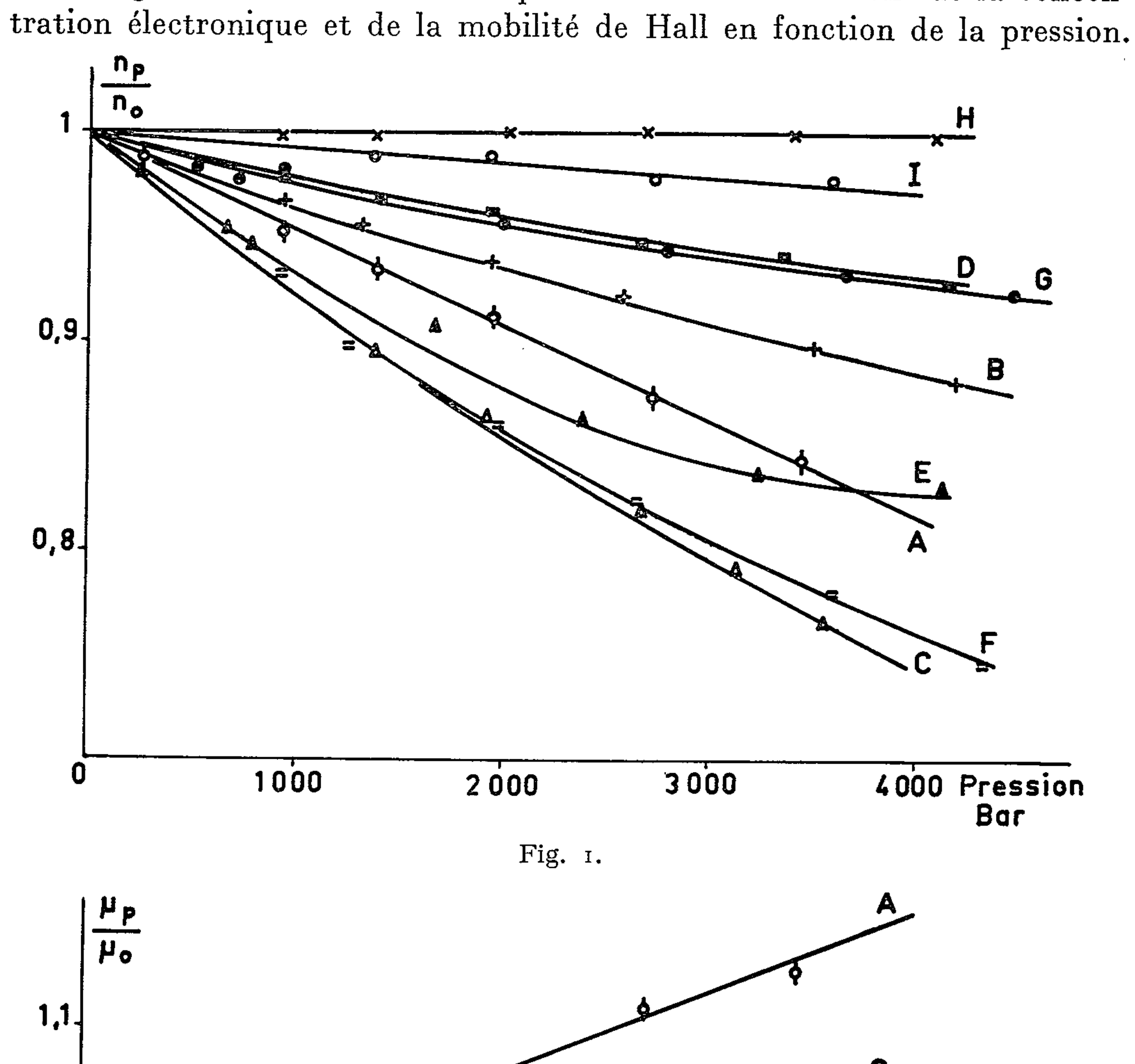


Fig. 1.

Fig. 2.

Conclusions. — D'un premier examen des résultats ci-dessus, on devra retenir : *a.* le signe positif du coefficient de pression de la résistivité; *b.* la variation non linéaire de la densité électronique avec la pression et le signe négatif de $dn/d\mathrm{P}$ (sauf pour l'échantillon H); *c.* le changement de signe du coefficient de pression de la mobilité à partir de la composition $x = 11\ \%$; *d.* le fait que les effets observés sont les plus importants pour la composition $x = 15\ \%$ qui correspondrait précisément au passage du semi-métal au semi-conducteur.

L'importance des variations mesurées de $dn/d\mathrm{P}$ pour les compositions riches en mercure ($0 \leq x < 30\ \%$) nous permet de vérifier, avant toute interprétation détaillée, que la bande de conduction est caractérisée par une très faible masse effective, de sorte que sa population est sensible à de petits déplacements en énergie du spectre électronique. Il n'est pas étonnant que cette sensibilité soit exceptionnelle pour les alliages $x \simeq 15\ \%$ qui semblent bien être, de tous les semi-conducteurs, ceux où la masse effective électronique est la plus petite (probablement inférieure à $10^{-3}\ m_0$), et sont, à ce titre, particulièrement dignes d'intérêt.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) S. Groves et W. Paul, *C. R. Conf. Int. Phys. Semi-cond.*, Dunod, Paris, 1964, p. 41.
(2) T. C. Harman, W. H. Kleiner, A. J. Strauss, G. B. Wright, J. C. Mavroides, J. M. Honig et D. H. Dickey, *Sol. St. Comm.*, 2, 1964, p. 305.
(3) C. Verie et E. Decamps, *Phys. Stat. Sol.* (à paraître).
(4) M. Rodot, H. Rodot et C. Verie, *C. R. Conf. Int. Phys. Semi-cond.*, Dunod, 1964, Paris, p. 1237.
(5) H. Rodot, *Thèse d'Université*, Paris, 1965.

(*Laboratoire des Hautes Pressions*
et *Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide*,
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la durée de vie intervenant dans les mesures du bruit de génération-recombinaison dans les semi-conducteurs.* Note (*) de Mme **Léone Gouskov**, MM. **Jean-Pierre Nougier** et **Michel Savelli**, transmise par M. Louis Néel.

On précise les constantes de temps (vie moyenne des porteurs dans la bande de conduction et la bande de valence) intervenant dans les spectres de bruit de génération-recombinaison qui apparaît dans les semi-conducteurs. On mesure ainsi les sections de captures des électrons par les donneurs et des trous par les accepteurs à la température ambiante.

1. *Introduction.* — Une composante essentielle du bruit de fond électronique dans les semi-conducteurs homogènes est due aux fluctuations du nombre total de porteurs libres N et P dans les bandes de conduction et de valence. Ces fluctuations sont liées à des transitions entre une bande et l'autre bande ou entre les bandes et des défauts caractérisés par des états énergétiques localisés dans la bande interdite.

A l'équilibre thermodynamique, donc en l'absence de toute excitation extérieure, la cause de ces fluctuations est purement thermique. Si on appelle respectivement τ_n et τ_p les durées de vie moyenne dans les bandes de conduction et de valence des électrons et des trous, de nombre moyen N_0 et P_0, on sait, [*voir* par exemple (1), (2)], que les densités spectrales (d. s.) des fluctuations de N et P sont :

$$S_N(\nu) = \frac{4\tau_n}{1+4\pi^2\nu^2\tau_n^2} E\{(N-N_0)^2\}, \tag{1}$$

$$S_P(\nu) = \frac{4\tau_p}{1+4\pi^2\nu^2\tau_p^2} E\{(P-P_0)^2\} \tag{2}$$

(E = espérance mathématique).

En présence d'un champ appliqué E, ne dépassant pas quelques dizaines de volts par centimètre, la distribution des vitesses électroniques est très faiblement modifiée, et les populations d'électrons et de trous sont encore contrôlées par un niveau de Fermi F. Aux d. s. $S_N(\nu)$ et $S_P(\nu)$ vont correspondre des d. s. de fluctuations du courant d'électrons I_n et du courant de trous I_p, $S_{i_n}(\nu)$ et $S_{i_p}(\nu)$ telles que :

$$S_{i_n}(\nu) = \frac{q^2\mu_n^2E^2}{L^2} S_N(\nu); \qquad S_{i_p}(\nu) = \frac{q^2\mu_p^2E^2}{L^2} S_P(\nu) \tag{3}$$

(μ_n et μ_p sont les mobilités des porteurs, L la longueur de l'échantillon).

L'objet de cette Note est de préciser les durées de vie τ_n et τ_p intervenant dans les relations (1) et (2).

2. *Durée de vie des porteurs dans une bande, départ et arrivée ayant lieu suivant deux processus poissonniens de même loi.* — Soit une bande, par exemple la bande de conduction, et soient deux suites d'instants ..., t_j, ...

et ..., t'_k, ... formant chacune une distribution poissonnienne de densité uniforme R_0. Faisons correspondre à chaque instant de la première, l'arrivée d'un électron dans la bande et à chaque instant de la seconde le départ d'un électron.

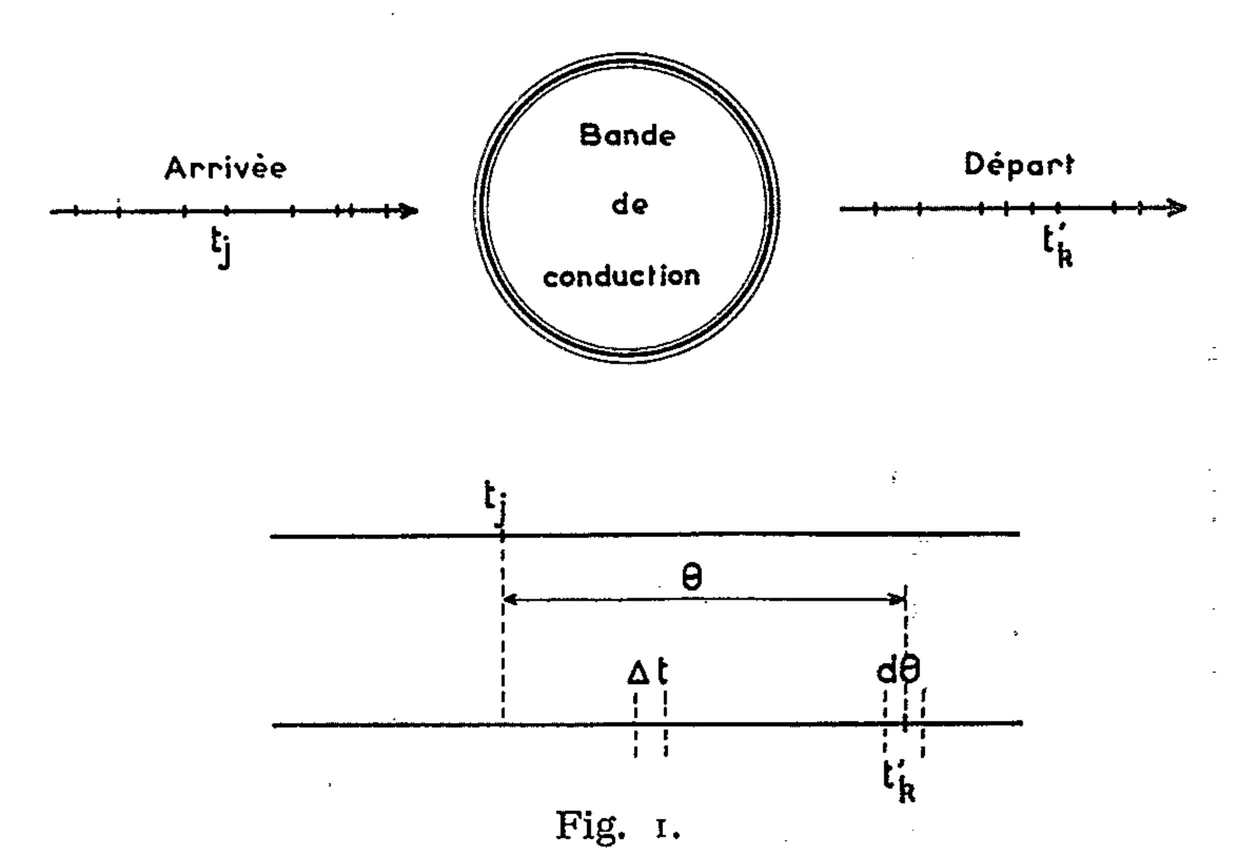


Fig. 1.

Supposons qu'un électron arrive en t_j; la probabilité pour qu'il sorte en $t'_k = t_j + \theta$, à $d\theta$ près (*fig.* 1) est égale au produit $P_1 \times P_2$ de la probabilité P_1 pour qu'il ne quitte pas la bande de conduction entre t_j et t'_k, par la probabilité P_2 pour qu'il en sorte en t'_k à $d\theta$ près. On a

$$P_1 = \lim_{\Delta t \to 0} \left(1 - R_0 \frac{\Delta t}{N_0}\right)^{\frac{\theta}{\Delta t}} = e^{-\frac{R_0 \theta}{N_0}}, \tag{4}$$

$$P_2 = \frac{R_0\, d\theta}{N_0}. \tag{5}$$

Par suite, la vie moyenne de l'électron dans la bande de conduction sera

$$\tau_n = E\{\theta\} = \int_0^\infty \frac{R_0 \theta}{N_0} e^{-\frac{R_0 \theta}{N_0}} d\theta = \frac{N_0}{R_0} = \frac{n_0}{\rho_{0,n}}. \tag{6}$$

A l'équilibre thermodynamique, la vie moyenne est donc égale au rapport de la densité n_0 des électrons dans la bande de conduction, à la densité d'électrons $\rho_{0,n}$ arrivant dans cette bande (ou sortant de cette bande) par unité de temps.

Remarque. — Lorsqu'il y a plusieurs processus, qui contribuent à apporter (ou à extraire) des porteurs d'une bande, dans la mesure où chacun de ces processus est poissonnien et indépendant des autres, le processus global est encore un processus poissonnien dont la densité est la somme des densités (2).

3. *Applications.* — Sur la figure 2, on indique : les positions énergétiques dans la bande interdite des niveaux donneurs E_D, de densité N_D, accepteurs E_A, de densité N_A, et des niveaux des centres recombinants $E_{t_1}, \ldots, E_{t_n}$, de densités $N_{t_1}, \ldots, N_{t_n}$; les processus de transitions entre ces niveaux

et les bandes; enfin pour chacun de ces processus, les densités par seconde de porteurs captés ou émis par chacune de ces bandes, les taux de capture ou d'émission étant identiques, puisqu'on est à l'équilibre thermodynamique. En désignant par $\langle C_{n,i}\rangle$, $\langle C_{p,i}\rangle$ les probabilités par seconde de capture d'un électron ou d'un trou par le niveau $i (i = \mathrm{D}, \mathrm{A}, t_1, \ldots, t_n)$ vide respectivement d'électron ou de trou, et par $\langle\langle C_{n,p}\rangle\rangle$ la probabilité de capture d'un électron de la bande de conduction par un trou de la bande de valence, on obtient en calculant les densités ρ_{0n} et ρ_{0p} d'émission à partir des bandes ([3]) et en utilisant la relation (6)

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{\tau_n} = \dfrac{1}{n_0}\sum u_{c,k} = \sum\limits_i \langle c_{n,i}\rangle \mathrm{N}_i(1-f_i) + \langle\langle c_{n,p}\rangle\rangle p_0, \\ \dfrac{1}{\tau_p} = \dfrac{1}{p_0}\sum u_{v,k} = \sum\limits_i \langle c_{p,i}\rangle \mathrm{N}_i \quad f_i + \langle\langle c_{n,p}\rangle\rangle n_0, \end{cases}$$

f_i étant la fonction d'occupation de Fermi du niveau i.

Bande de conduction

Bande de valence

Fig. 2.

Dans la réalité, *lorsque le semi-conducteur est extrinsèque et non dégénéré, la durée de vie des porteurs majoritaires* est contrôlée par les impuretés (donneurs ou accepteurs).

Nous avons vérifié cela sur des échantillons de germanium de type (n), différemment dopés (en densités) à l'antimoine ou à l'arsenic, et sur du germanium de type (p) dopé au gallium. Cela nous a permis d'en déduire, à la température ambiante, les sections efficaces de capture suivantes :

$$\sigma^{n+}_{\mathrm{Sb}} \simeq 2,8.10^{-17}\,\mathrm{cm}^2,$$
$$\sigma^{n+}_{\mathrm{As}} \simeq 7,2.10^{-16}\,\mathrm{cm}^2,$$
$$\sigma^{p-}_{\mathrm{Ga}} \simeq 3,4.10^{-16}\,\mathrm{cm}^2.$$

On retrouve pour σ_{SD}^{n+} l'ordre de grandeur $(0{,}9.10^{-17})$ qu'on obtiendrait en prenant le résultat de S. Koenig [4] mesuré à basses températures (4°K) avec une loi en fonction de la température en $T^{-2,7}$.

Lorsque le semi-conducteur est intrinsèque, ou proche de l'intrinsèque les contributions des électrons et des trous sont à peu près du même ordre et sur le spectre on voit apparaître les deux constantes de temps liées aux électrons et aux trous [5].

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) M. SAVELLI et M. TEBOUL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3517.
(2) A. BLANC-LAPIERRE, *Modèles statistiques pour l'étude de phénomènes de fluctuations*, Masson, Paris, 1963.
(3) W. SHOCKLEY et W. T. READ, *J. Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 835.
(4) S. KOENIG, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 986-988.
(5) L. GOUSKOV, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2770.

(*Laboratoire de Physique des Solides,
Centre d'Études d'Électronique des Solides,
Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Macles et fautes d'empilement dans le monocarbure de tungstène.* Note (*) de MM. **Jacques Corteville** et **Louis Pons**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre que les cristaux de monocarbure de tungstène WC peuvent présenter des macles de recristallisation ou des défauts d'empilement sous certaines conditions de frittage. L'orientation de la macle se déduit de celle du cristal associé par rotation de 60° autour de l'axe de macle [0001] qui devient ainsi axe de symétrie d'ordre 6. Les défauts d'empilement peuvent être considérés comme la juxtaposition de deux macles élémentaires du type précédent.

Le frittage de WC, avec ou sans liant, à une température de l'ordre de 1600°C, fait apparaître de nombreuses macles de recristallisation. On les différencie facilement des joints de grains normaux dans les compositions riches en cobalt (*fig.* 1) ainsi que dans celles frittées sans liant incomplètement recristallisées (*fig.* 2). A des températures de frittage supérieures à 2 000°C, ces macles ne s'observent plus. En revanche, des défauts d'empilement nombreux apparaissent (*fig.* 3). Comme les joints de macle, les alignements de défauts d'empilement sont parallèles à un seul et même plan de cristal caractérisé par sa vitesse normale de croissance relativement lente par rapport à celle des autres faces. Il paraissait très vraisemblable que ce plan soit d'indice (0001) : toute autre orientation aurait fourni dans la structure hexagonale simple de WC trois systèmes identiques de macles ou de défauts d'empilement. Les traces de défauts d'empilement, en particulier, seraient alors apparues croisées en triangles, comme on les trouve dans le cas du silicium [1], par exemple.

On a confirmé cette hypothèse de l'orientation (0001) du plan d'accolement des macles et des défauts d'empilement par l'observation de la forme des cristaux WC. De tels cristaux, frittés à 2 000°C en présence de cobalt, ont été isolés par attaque à l'eau régale. Malgré la corrosion, on observe que les gros cristaux produits ont la forme de prismes très plats dont la base est un triangle équilatéral (*fig.* 4). Pour des raisons de symétrie, les faces triangulaires de ces cristaux doivent être d'indice (0001) (*fig.* 5). C'est à partir de l'observation de cette symétrie ternaire et non senaire des cristaux de WC que H. Pfau et W. Rix [2] ont pu confirmer les coordonnées (1/3, 2/3, 1/2) des atomes de carbone dans la maille de WC (*fig.* 6).

Connaissant le plan d'accolement d'indice (0001) de la macle, il devait être possible de faire apparaître la faute d'empilement élémentaire à l'origine du maclage [3]. La succession des couches hexagonales d'atomes de W et de C peut se noter $A\alpha A\alpha$. Une seule position de faute est permise (*fig.* 7). Il lui correspond un empilement de type $A\alpha A\alpha A\beta A\beta$ qui place le cristal en position de macle, la couche β ayant tourné de 60° par

rapport à sa position normale α (*fig.* 8). L'axe *c* qui est l'axe de macle, devient alors axe de symétrie d'ordre 6 du cristal. Pour conserver des faces prismatiques de même type, le cristal de WC maclé en rotation de 60° doit avoir la forme indiquée figure 9. Ceci paraît confirmé par le décalage fréquent observé entre les deux parties maclées des cristaux (*fig.* 1 et 2).

A leur tour les défauts d'empilement observés dans WC peuvent être considérés comme la juxtaposition de deux macles élémentaires qui annule les deux rotations en ramenant la symétrie primitive du cristal (*fig.* 10). La succession des couches hexagonales est alors Aα Aα Aβ Aα Aα. La formation de tels défauts doit demander une énergie plus importante que la formation des macles, de moindre désorganisation : ceci expliquerait leur formation à des températures de frittage nettement plus élevées.

A partir du système de glissement prismatique de WC [4] on a pu vérifier par la suite que les faces triangulaires du cristal sont bien d'indice (0001) et que la direction [0001] est axe de macle.

Les mécanismes de formation de ces macles ou de ces défauts d'empilement apparaissent très voisins : Les macles sont produites par une simple faute d'empilement, et les défauts d'empilement par la juxtaposition de deux de ces fautes. On observe ainsi deux modes de stabilisation de la faute d'empilement élémentaire : celle-ci peut s'étendre à tout le cristal, ce qui crée une macle par rotation, ou bien s'ajouter à une autre faute identique, ce qui crée des défauts d'empilement d'étendues plus limitées.

Les macles et défauts d'empilement ainsi révélés apparaissent comparables à ceux étudiés dans les métaux de structure hexagonale compacte par F. Frank et J. Nicholas [5]. Dans ces métaux, la succession des couches hexagonales est normalement de type ABAB. Une faute unique, notée 1Δ, crée la macle de type AB AB AC AC comparable à celle Aα Aα Aβ Aβ dans WC. La faute d'empilement correspondant à la justaposition de deux macles 1Δ, notée alors 2Δ, fournit la succession AB AB AC AB AB également comparable à la succession Aα Aα Aβ Aα Aα dans WC.

Dans les modèles exposés, on a supposé que la faute d'empilement dans WC était créée par les atomes de carbone plus petits que ceux de W et peu liés entre eux. L'inverse peut aussi s'envisager et reste à confirmer.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 (G × 800). — Carbure de tungstène fritté à 25 % de cobalt. Attaque électrolytique au bichromate de sodium.

Fig. 2 (G × 400). — Carbure de tungstène fritté sans liant. Attaque électrolytique au carbonate de sodium.

Fig. 3 (G × 1000). — Carbure de tungstène fritté sans liant. Attaque au réactif 1/3 FH, 2/3 NO_3H.

Fig. 4 (G × 70). — Cristaux de WC extraits d'un cermet WC, Co par dissolution de cobalt dans l'eau régale.

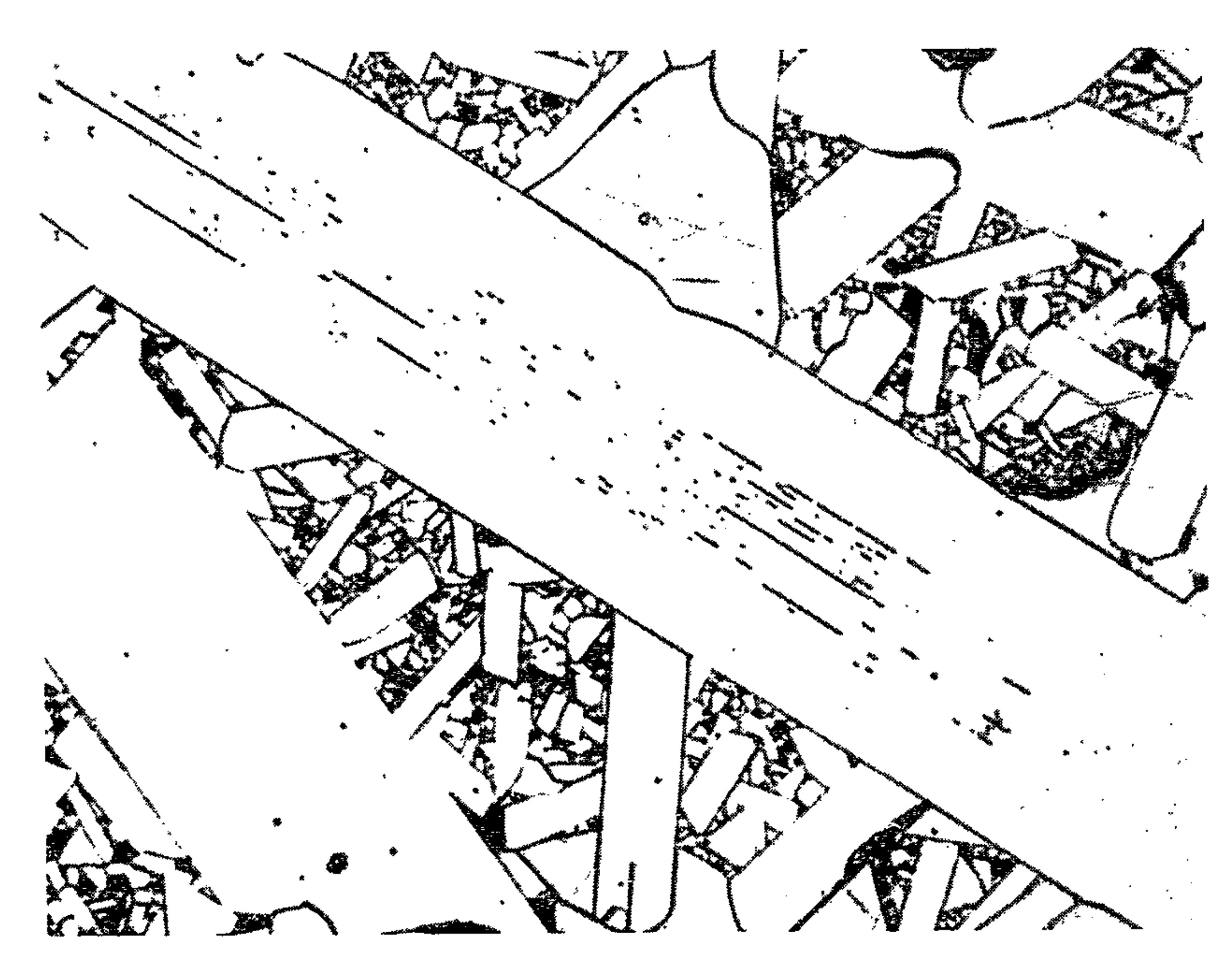


Fig. 3.

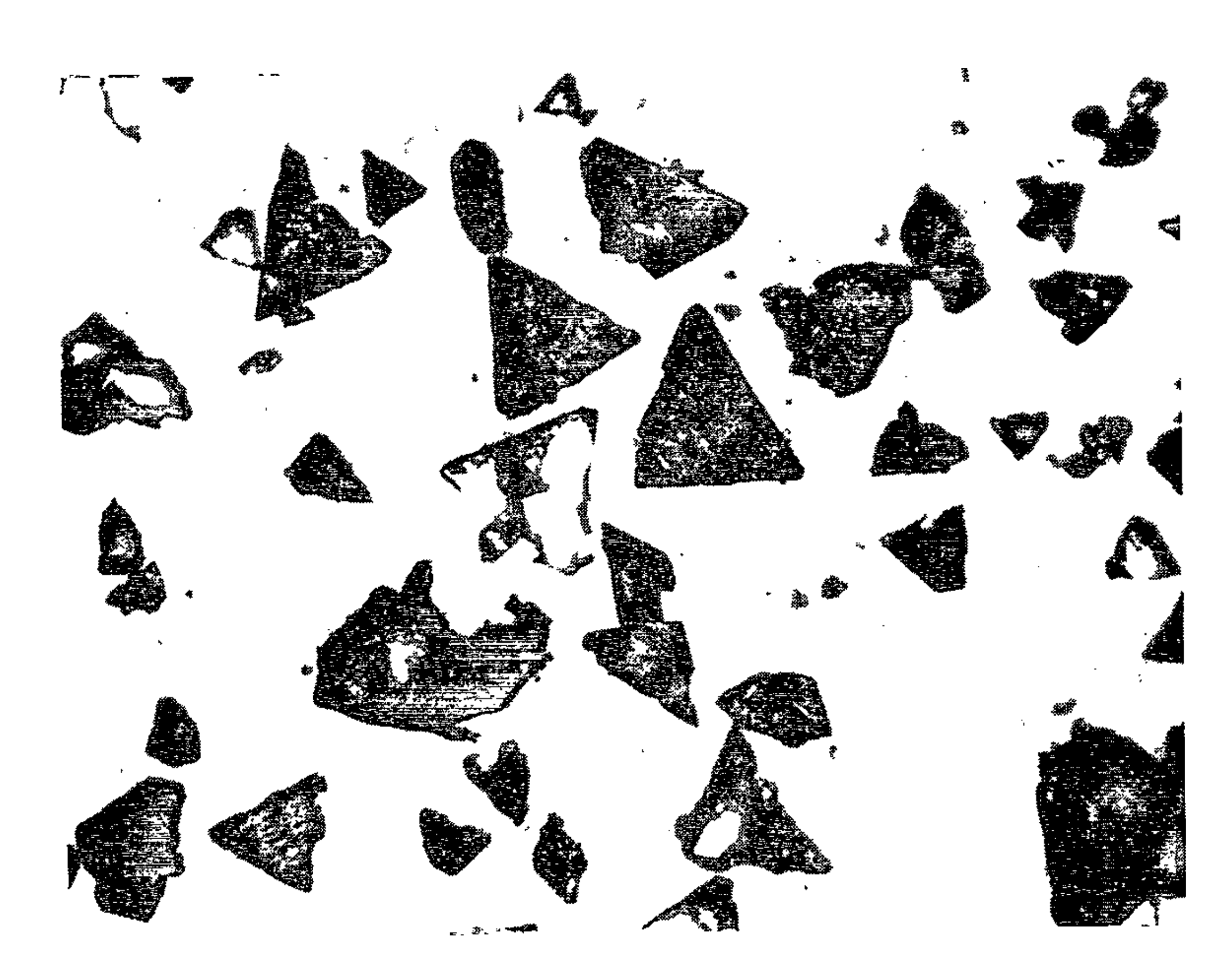


Fig. 4.

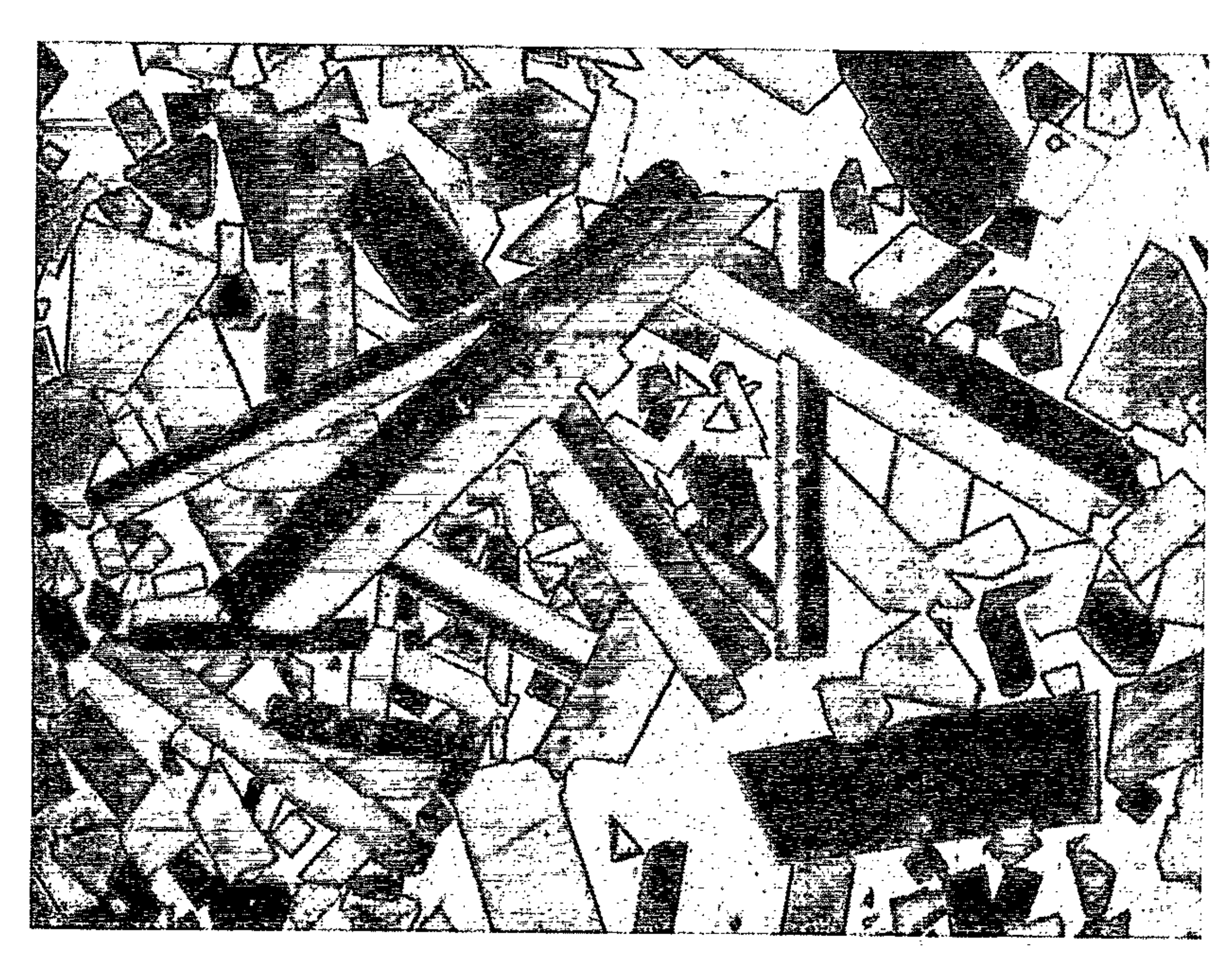


Fig. 1.

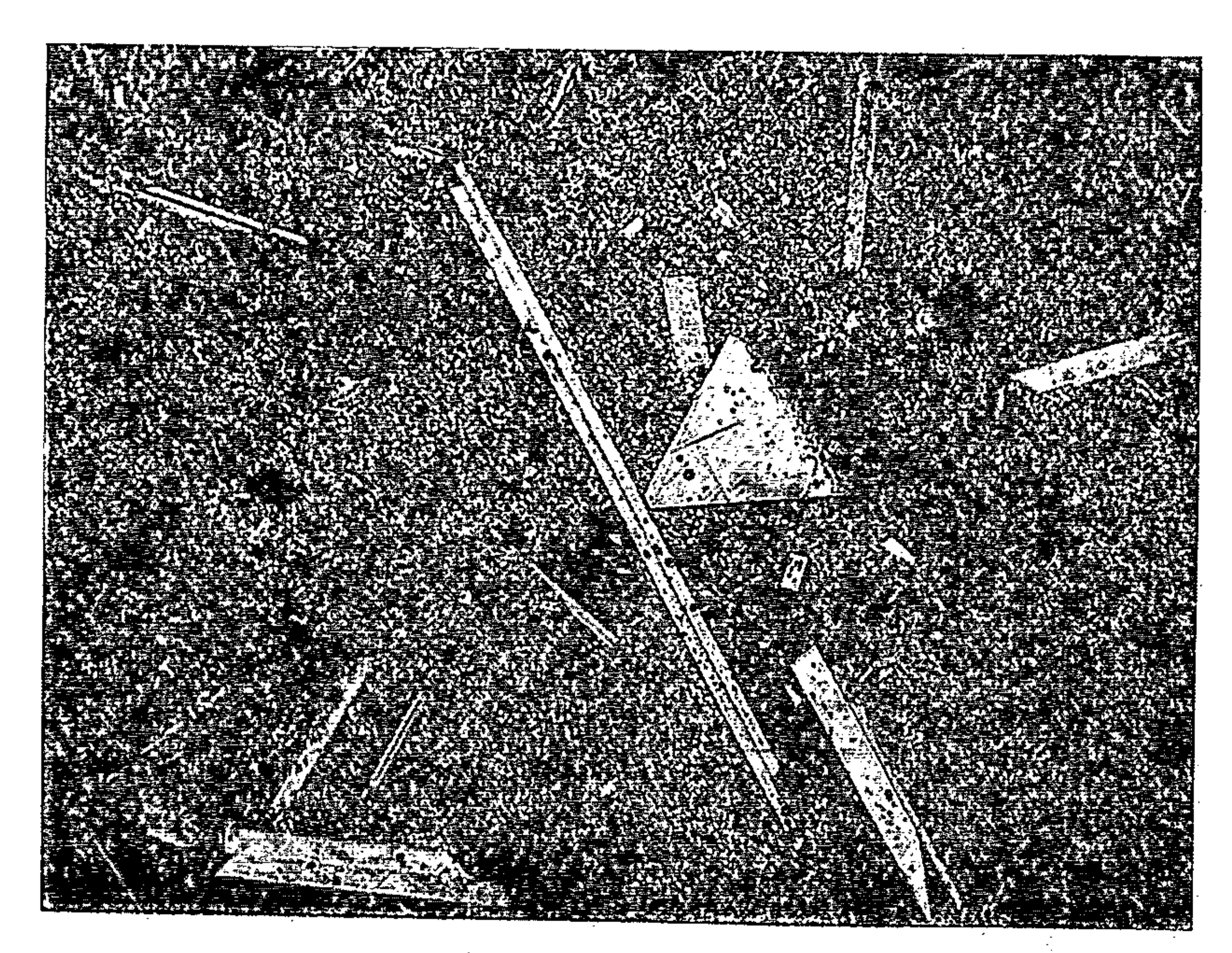


Fig. 2.

La mise en évidence de fautes d'empilement dans WC fournit une explication simple aux anomalies de plus en plus marquées de diffraction

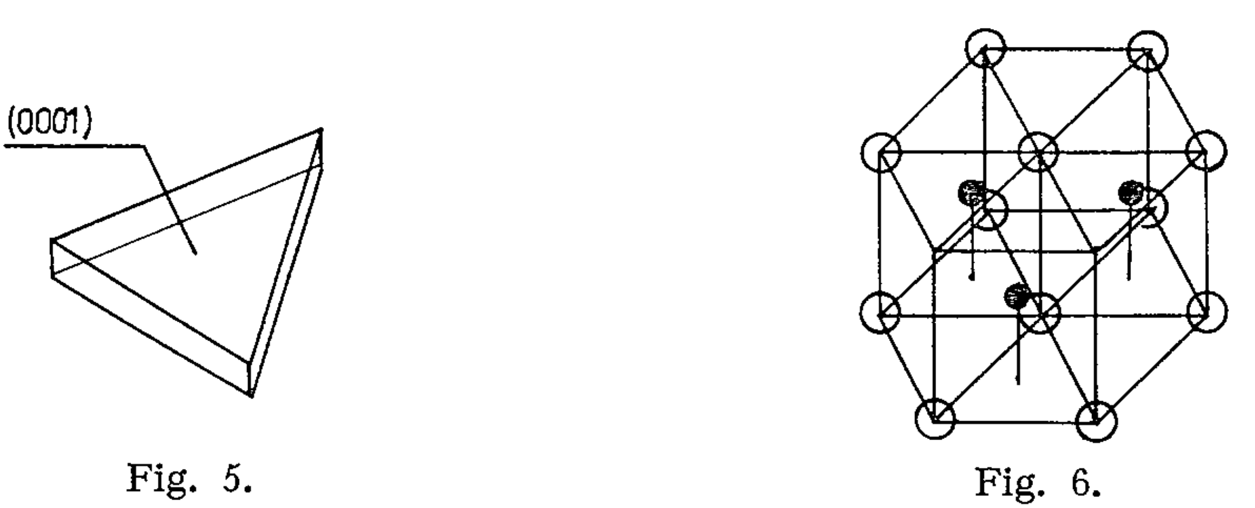


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Forme normale du cristal de WC.

Fig. 6. — Maille hexagonale de WC.

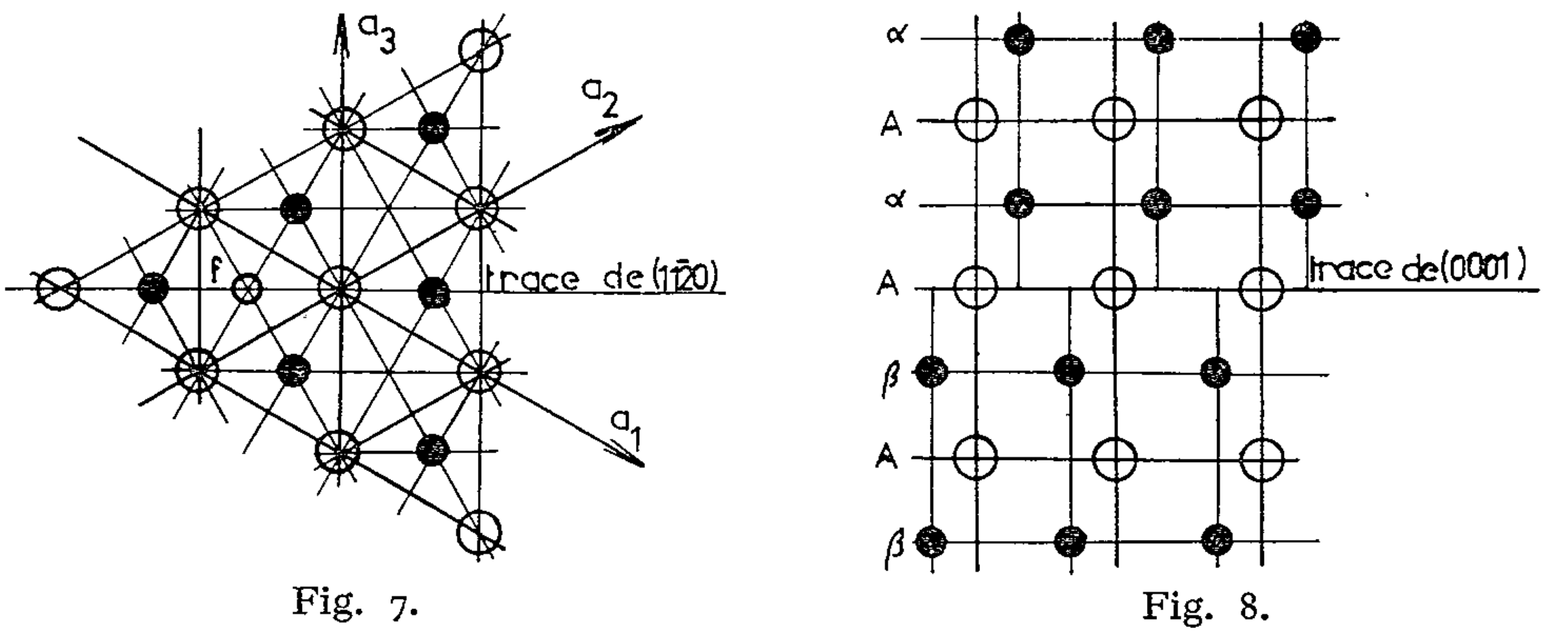


Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 7. — Position de faute d'empilement. Projection (0001).

Fig. 8. — Simple faute d'empilement. Projection (11$\bar{2}$0).

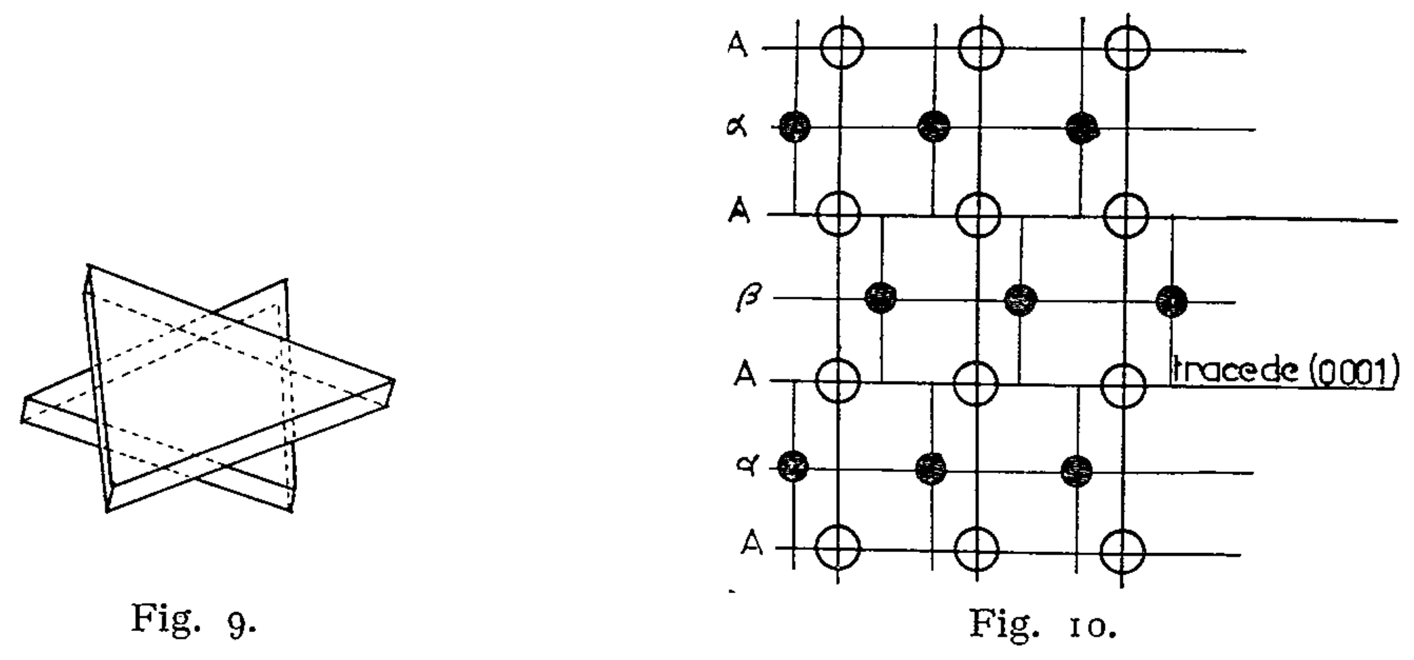


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9. — Forme du cristal de WC maclé.

Fig. 10. — Double faute d'empilement. Projection (11$\bar{2}$0).

des rayons X sur des composés de WC frittés avec ou sans liant à des températures croissantes ([6]). Enfin, ces fautes doivent intervenir dans le comportement mécanique de ces composés frittés aux hautes températures.

(*) Séance du 1er Mars 1965.

(1) R. H. FINCH et H. J. QUEISSER, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 2 1963 p. 406-415.

(2) H. PFAU et W. RIX, *Z. Metallkde*, 45, 1954 p. 116-118.

(3) J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 135-139.

(4) J. CORTEVILLE, J. C. MONIER et L. PONS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2773.

(5) F. FRANK et J. NICHOLAS, *Phil. Mag.* 44, n° 358, 1953, p. 1213.

(6) A. E. KOVALSKII et S. V. SEMENOVSKAYA, *Sb. Tr. Vses Nauchn Issled. Inst. Tvers. Splavov*, 2, 1960, p. 109.

(*Institut Français du Pétrole,*
2, *avenue de Boispréau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations sur les charges électriques apparaissant dans un cristal ionique, à l'émergence d'un plan de glissement.* Note (*) de MM. **Claude H. S. Dupuy, Bernard Schaeffer** et **Henri Saucier**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente [1] nous avions décrit des méthodes, dérivées de la xérographie, pour rendre visibles les charges électriques apparaissant le long des plans de glissement obtenus dans des cristaux ioniques très fortement déformés. Mais le trop grand nombre de plans permettait mal d'analyser le processus de formation des charges électriques, dont il restait en outre à préciser le signe.

Nous avons simplifié le problème en étudiant la répartition des charges le long d'un plan unique de glissement. Nous avons réussi à mettre au point une méthode [2] permettant d'obtenir de tels plans de glissement isolés dans des cristaux de LiF irradié aux rayons γ (*fig.* 1). Pour obtenir le signe des charges, nous avons utilisé une méthode classique en pyroélectricité, en projetant à travers un tamis de mousseline un mélange de soufre et de minium, le minium rouge se fixant sur les charges négatives, le soufre jaune sur les positives.

La quantité de charges apparaissant a été mesurée à l'aide d'un électromètre à condensateur vibrant suivant une méthode déjà utilisée par Hikata et autres [3] et par Rueda et Dekeyser [4]. Les échantillons (environ $25 \times 3{,}7 \times 2$ mm) placés sur une machine d'essais Instron étaient observés au cours de leur déformation à l'aide d'un microscope polarisant visant la face (010).

La figure 1 montre la répartition des charges le long du plan de glissement obtenu. On voit que les charges apparues sur le gradin formé sur (100) sont positives (marquées par une ligne de soufre); celles apparues sur $(\bar{1}00)$ sont négatives (ligne de minium). Les faces (010) et $(0\bar{1}0)$ ne portent de particules de minium qu'en un point bien précis de la trace du glissement : en S pour (010) et en S′ pour $(0\bar{1}0)$. A l'aide d'une lame auxiliaire, on peut constater entre polariseurs croisés que les points S et S′ sont les points où les contraintes s'inversent. La ligne SS′ correspond vraisemblablement à des sources de dislocation [2], les demi-plans supplémentaires étant situés au-dessus du plan de glissement à droite de S, et au-dessous de ce plan à gauche de S. On remarquera que les points S et S′ ne se trouvent pas au milieu de la trace du glissement, mais près du bord limité par $(\bar{1}00)$. D'autre part, lors de la formation du glissement, on observe que c'est la face (100) qui est atteinte en dernier lieu.

La mesure à l'électromètre des charges apparues sur (100) et $(\bar{1}00)$ a donné pour trois échantillons de mêmes dimensions (avec une tolérance

de 0,05 mm) les valeurs suivantes (en prenant pour unité la valeur absolue de la charge de l'électron) :

	Sur (100).	Sur ($\bar{1}00$)
Échantillon n° 1........	$q = +3.10^8$	$q = -2.10^8$
» 2........	$+2$	$-1,6$
» 3........	$+0,5$	$-0,4$

On notera que la coloration des échantillons allaient en décroissant du n° 1 au n° 3. Les charges positives étant plus grandes en valeur absolue

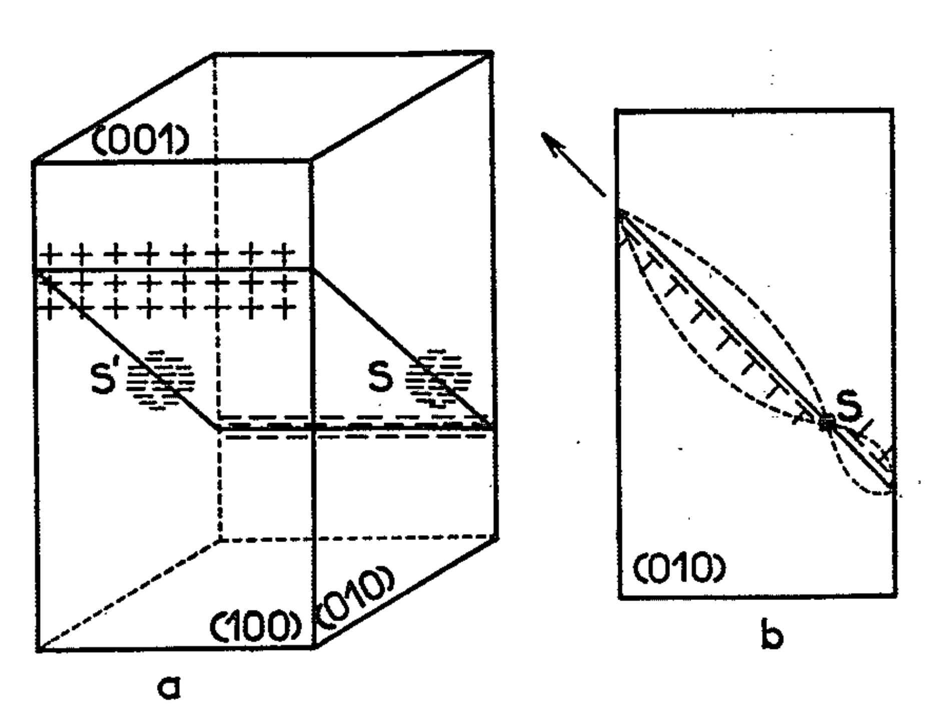


Fig. 1.

a. Répartition des charges électriques le long du plan de glissement ($\bar{1}01$).

b. Face (010) entre nicols croisés; la ligne pointillée limite les zones biréfringentes; T, demi-plans supplémentaires; la flèche indique le sens de propagation du glissement.

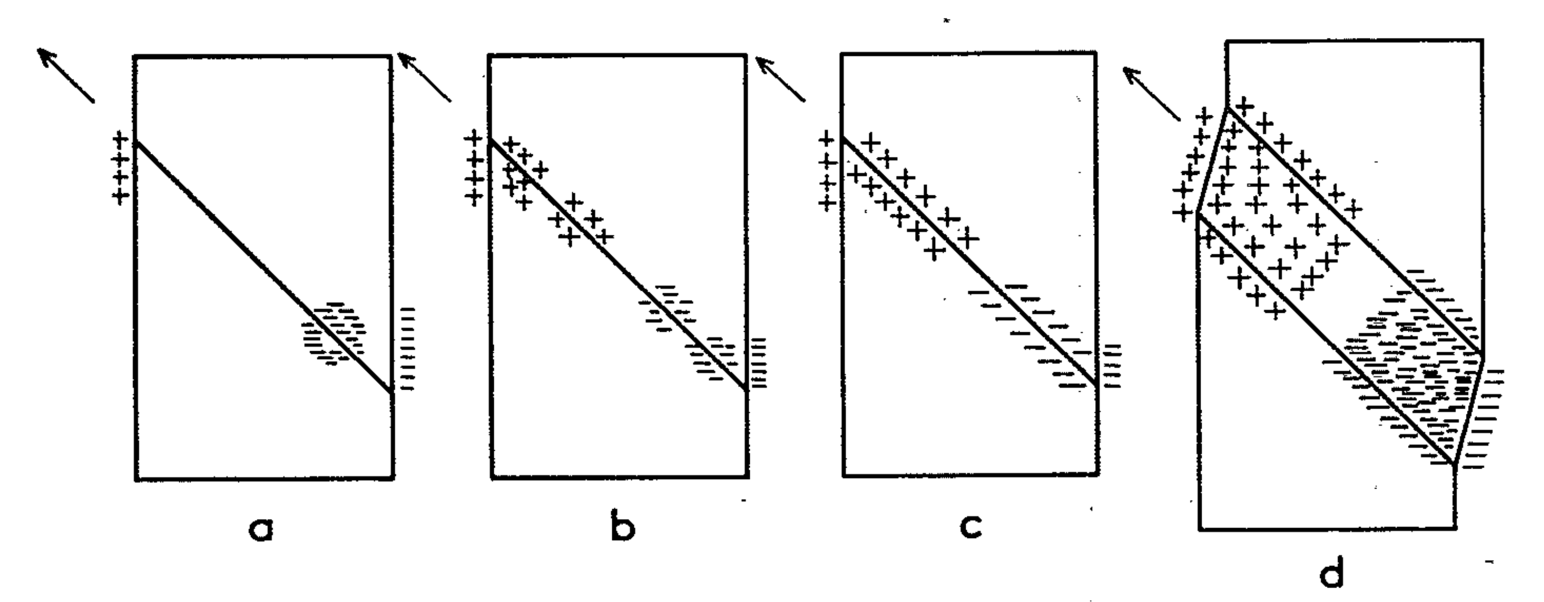


Fig. 2. — Répartition des charges sur la face (010) au cours des divers stades d'un glissement, dont les flèches indiquent le sens de propagation.

que les charges négatives, on peut logiquement penser que la charge $q_{SS'}$ des sources, qui est négative, est telle que pour l'ensemble, $q = 0$. Dans ce cas on peut évaluer $q_{SS'}$

$$q_{SS'} = -(q_{(100)} + q_{(\bar{1}00)}).$$

Pour l'échantillon n° 1, on trouve $q_{SS'} = -1.10^8\, e^-$. Dans les expériences précédentes, pour conserver les biréfringences dues à l'empilement des dislocations, nous avions supprimé rapidement l'effort dès que le

glissement apparaissait. Si l'on tarde un peu, les zones biréfringentes qui bordaient le plan de glissement disparaissent; seule subsiste une fine ligne lumineuse. Dans ce cas, la répartition des charges électriques ne change pas sur (100) et $(\bar{1}00)$, mais sur les faces latérales il apparaît plusieurs points d'accumulation de particules. On voit sur la figure 2 *b* représentant la face (010) que ces amas ont une charge positive vers la gauche, c'est-à-dire du côté de (100) et négative du côté de $(\bar{1}00)$. Ces amas peuvent se multiplier jusqu'à donner, dans certains cas, une distribution continue de charges positives vers la gauche, et de charges négatives vers la droite (*fig.* 2 *c*). En entaillant l'échantillon on peut produire non plus une ligne mais une bande épaisse de glissement (*fig.* 2 *d*); on a alors la même répartition que dans le cas précédent; la bande est recouverte dans toute sa largeur de particules chargées.

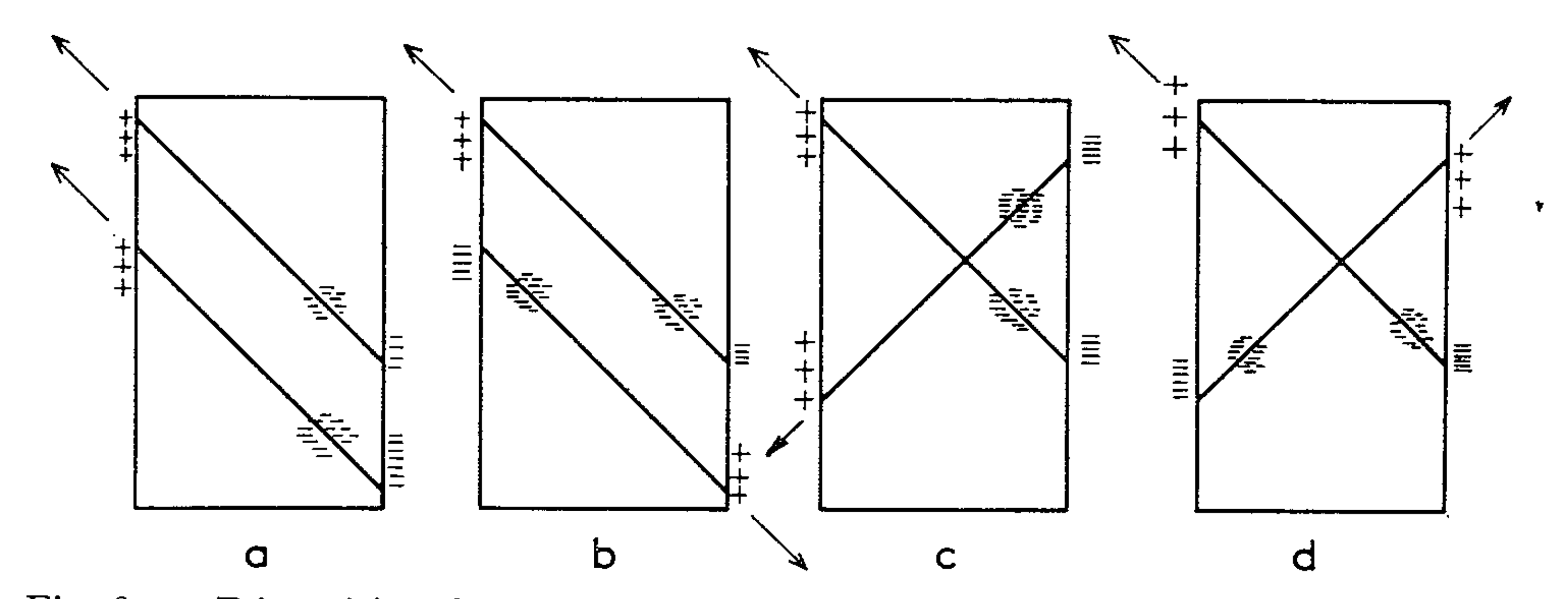


Fig. 3. — Répartition des charges sur la face (010) pour deux plans de glissement.
a. Deux plans $(\bar{1}01)$; même sens de propagation.
b. Deux plans $(\bar{1}01)$; sens de propagation inverse.
c. Un plan $(\bar{1}01)$ et un plan (101); même sens de propagation.
d. Un plan $(\bar{1}01)$ et un plan (101); sens de propagation inverse.

Voyons maintenant la répartition des charges lorsqu'un deuxième plan se produit à une certaine distance du premier. Sur la figure 3 *a* deux plans $(\bar{1}01)$ aboutissent sur la face (100). On a deux fois la même répartition que pour un plan isolé. Si les glissements s'étaient propagés en sens inverse on peut prévoir la répartition, schématisée sur la figure 3 *b*; ce cas, qui n'a pu être observé, peut être fréquent dans les cristaux très ductiles et expliquerait l'absence de charges sur certaines bandes de glissement, les charges de deux plans pouvant s'annuler totalement s'ils sont assez rapprochés. Sur les figures 3 *c* et 3 *d* on voit l'intersection de plans de glissement $(\bar{1}01)$ et (101); à leur point de rencontre apparaît une microfissure visible au microscope en lumière naturelle. Elle ne présente aucune accumulation de charges, les points S correspondant aux deux glissements n'étant pas dans les cas observés confondus avec l'intersection. Il se produit parfois en plus du plan $(\bar{1}01)$ un plan (011), plan « unexpected » de Hikata [5]. A l'intersection de ces deux plans les charges peuvent

s'ajouter ou s'annuler. Dans ce dernier cas, la zone interdite semble être allongée le long de la trace de $(\bar{1}01)$, fait à rapprocher des observations sur les lignes de grande conduction mises en évidence par impact d'un faisceau électronique sur un cristal de LiF [6].

On doit remarquer que les lignes de minium fixées sur la face $(\bar{1}00)$ ne sont pas toujours parfaitement continues; il y a parfois des zones sans particules et nous avons pu, dans certains cas, observer, en utilisant des poudres très fines, projetées aussi rapidement que possible après la déformation, qu'il se fixait le long du plan de glissement quelques particules de soufre entourées d'une auréole abondante de minium.

Conclusion. — Au cours des expériences précédentes les charges apparaissent principalement sur des faces où les boucles de dislocation mises en jeu par le glissement émergent sous forme de dislocations vis. Or on sait que celles-ci ne doivent pas présenter de charge électrique propre. Les crans et les défauts ponctuels jouent donc certainement un rôle important dans les phénomènes observés. Les quelques valeurs que nous donnons pour les charges semblent indiquer qu'elles sont d'autant plus grandes que les cristaux sont plus colorés. Avant de pouvoir soumettre nos résultats à un traitement quantitatif, il importe d'être fixé sur la nature et la proportion des centres de couleur. C'est ce que nous nous proposons de faire à l'aide de spectres d'absorption.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) H. Saucier et C. Dupuy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1039.
(2) B. Schaeffer, C. Dupuy et H. Saucier, *Phys. Stat. Sol.* (à paraître).
(3) A. Hikata, C. Elbaum, B. Chick et R. Truell, *J. Appl. Phys.*, 34, nº 8, 1963, p. 2154-2158.
(4) F. Rueda et W. Dekeyser, *Phil. Mag.*, 6, nº 63, 1961, p. 359-364.
(5) A. Hikata, B. Chick, C. Elbaum et R. Truell, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 5.
(6) C. Dupuy, H. Saucier et B. Schaeffer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1386.

(Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie,
Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *L'effet Compton dans les cristaux d'argent.* Note (*) de M[lle] **Geneviève Sonnet**, présentée par M. Jean Laval.

L'intensité de l'effet Compton dans les cristaux a été déterminée en mesurant les flux des rayons X diffusés par des monocristaux taillés normalement à un axe de symétrie quaternaire et maintenus à la température de 77°K (ébullition de l'azote).

La diffusion des rayons X par un cristal d'argent, observée en dehors des directions suivies par les rayons sélectivement réfléchis, est provoquée par l'agitation thermique des atomes et l'effet Compton (1).

L'oscillation globale d'un atome peut être résolue en oscillations harmoniques qui forment des ondes planes progressives; la théorie de la diffusion des rayons X due à l'agitation thermique montre que cette diffusion est provoquée par la réflexion sélective des rayons X sur les ondes formées par ces oscillations harmoniques (2). La diffusion est dite du 1[er], 2[e], 3[e],... ordre si elle est produite par des réflexions sur les ondes élastiques formées par 1, 2, 3,... oscillations harmoniques des atomes.

L'effet Compton consiste essentiellement en un transfert d'énergie d'un photon à un électron (dit de recul), qui est, en général, éjecté hors de l'atome. Il comporte la réémission d'un photon d'énergie diminuée. Le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton sera évalué en retranchant du pouvoir diffusant total mesuré le pouvoir diffusant provoqué par l'agitation thermique, calculé.

Les mesures ont porté sur des pastilles monocristallines d'argent dont les faces font un angle de 2°40′ avec le plan (100).

Le dispositif expérimental comprend un spectromètre et un cryostat de même type que ceux utilisés par J. Corbeau (3).

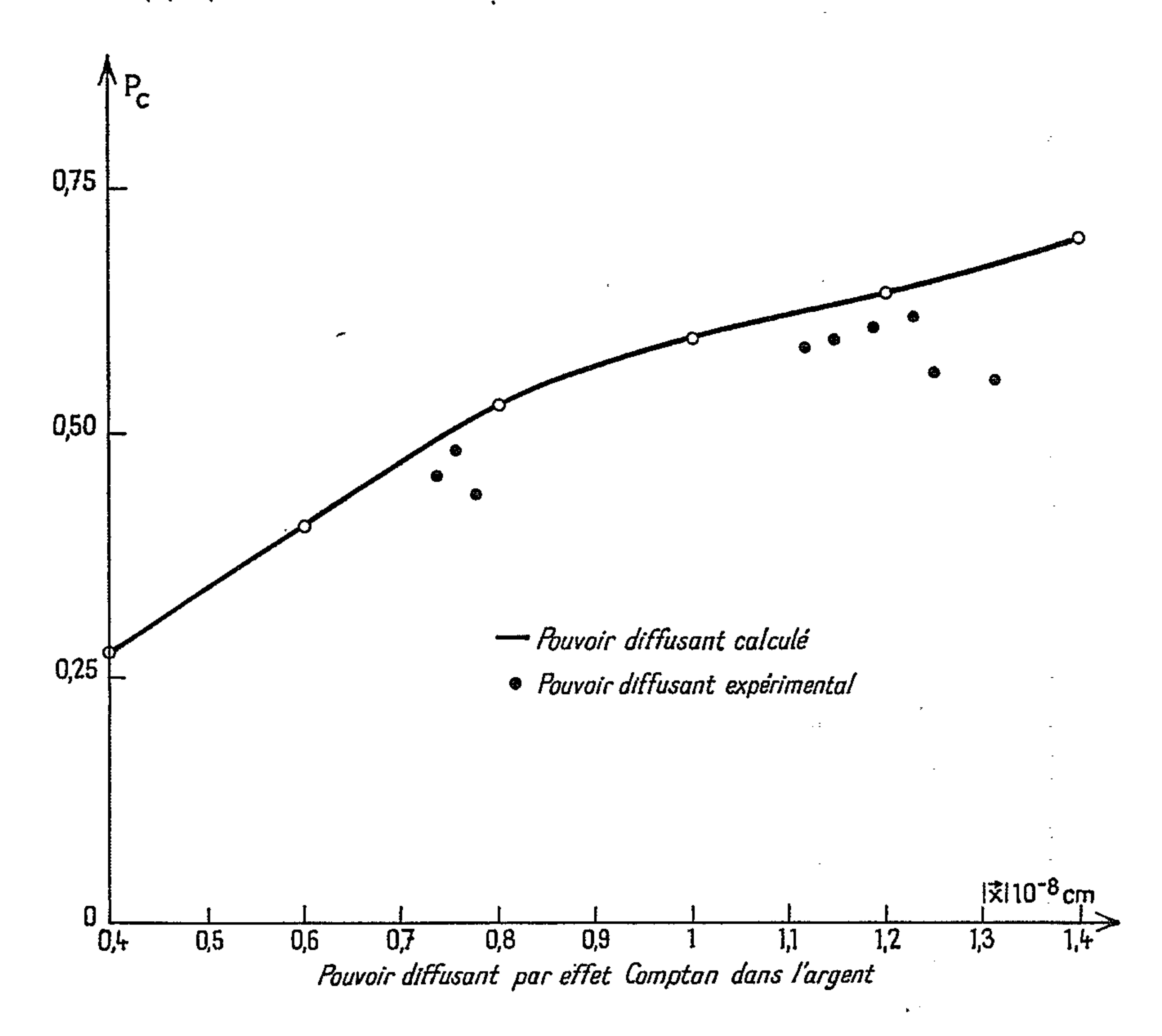
Les mesures ont été effectuées à la température d'ébullition de l'azote liquide (77°K), afin de réduire la diffusion due à l'agitation thermique. Le cristal d'argent est frappé par le rayonnement monochromatique K_α du molybdène ($\lambda = 0{,}710$ Å).

Le pouvoir diffusant d'ordre 1 a été calculé selon la méthode de Laval (2). Le motif cristallin de l'argent est monoatomique, un vecteur d'onde fondamental pilote donc trois oscillations harmoniques. La matrice de Fourier (γ) relative à un vecteur d'onde $\vec{S}$ parallèle à l'axe de symétrie quaternaire [100] donne, par ses valeurs caractéristiques, les fréquences des oscillations qui se propagent suivant cet axe de symétrie. Dans ce calcul, il n'a été tenu compte que des réactions entre un atome et ses premiers voisins (forces centrales exclues). Les fréquences ont été déterminées à partir de constantes élastiques mesurées par Bhatia (4).

Lorsque le vecteur de diffusion est dirigé suivant un axe de symétrie quaternaire, seule l'oscillation harmonique longitudinale pilotée par ce vecteur, prend part au pouvoir diffusant p_1 :

$$p_1 = \frac{|\vec{X}|^2 . f^2 H^2}{mZ} \frac{E_1}{\nu_1^2};$$

ν_1 et E_1 désignent respectivement la fréquence et l'énergie de l'oscillation; $|\vec{X}| = 2 \sin \theta / \lambda$ est le module du vecteur de diffusion, H le facteur de Debye, m la masse de l'atome d'argent. Pour cet atome (Z = 47), le facteur de structure atomique f n'a été évalué jusqu'ici qu'au moyen des équations de Poisson ([5]) (méthode de Thomas-Fermi).



Pouvoir diffusant par effet Compton dans l'argent

C'est en simplifiant les calculs, par les hypothèses de Mériel ([6]), que le pouvoir diffusant du 2e ordre a été évalué, pour la température considérée.

Il est à noter que le pouvoir diffusant du 1er ordre à 77°K n'excède pas sensiblement la grandeur qu'il prend à 4°K, sauf quand les conditions géométriques de la diffusion sont voisines des conditions de Bragg; il est donc suffisant d'effectuer les expériences à 77°K.

Le pouvoir diffusant de l'effet Compton a été obtenu en retranchant du pouvoir diffusant total mesuré, les pouvoirs diffusants p_1 et p_2, de l'agitation thermique, calculés.

$\lvert\vec{X}\rvert . 10^{-8}$ cm.	p mes.	p_1 calc.	p_2 calc.	p_C mes.	p_C calc.
0,738........	0,754	0,292	0,007	0,455	0,493
0,757........	0,790	0,299	0,008	0,483	0,504
0,779........	0,759	0,315	0,009	0,435	0,515
1,119........	1,269	0,545	0,039	0,585	0,622
1,148........	1,100	0,471	0,035	0,594	0,629
1,189........	1,050	0,415	0,029	0,606	0,638
1,230........	1,053	0,408	0,028	0,617	0,648
1,249........	1,001	0,412	0,029	0,560	0,653
1,312........	1,091	0,491	0,048	0,552	0,670

Selon Wentzel (7), le pouvoir diffusant de l'effet Compton rapporté à un électron du cristal a pour expression

$$p_C = \frac{Z - \Sigma_j f_j}{Z}$$

(Z représente le nombre d'électrons de l'atome d'argent, f_j est le facteur de structure de l'électron j).

Cette expression ne tient pas compte des énergies d'échange entre les électrons, ni des énergies interdites aux électrons en mouvement dans le milieu cristallin. De ce fait, comme le montre le tableau ci-dessus, les pouvoirs diffusants mesurés excèdent les pouvoirs diffusants calculés.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) J. LAVAL, *Thèse* (*Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, nos 4-5-6, 1939, p. 22-31).

(2) J. LAVAL, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1.

(3) J. CORBEAU, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 925.

(4) BHATIA, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 363; 98, 1955, p. 1717; SMITH et BACON, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1553.

(5) *Internationale Tabellen zür Bestimmung von Kristallstrukturen* (zweiter Band), p. 572.

(6) P. MÉRIEL, *Thèse* (*Étude des ondes élastiques dans le sel gemme*).

(7) G. WENTZEL, *Z. Physik*, 43, 1927, p. 1.

(*Laboratoire attaché à la chaire de Physique théorique du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Une définition des facteurs de forme du deutéron dans les désintégrations provoquées.* Note (*) de MM. **J.-Louis Ballot** et **François Becker**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Généralités. — Les désintégrations provoquées par une particule a sont décrites par

$$a + d \rightarrow a' + \mathrm{N} + \mathrm{N}' \tag{1}$$

N et N′ étant deux nucléons, a' une particule émergente qui peut être différente de a.

Les réactions du type (1) ont été étudiées d'une manière très générale, quelle que soit la particule incidente a (et en particulier son spin), dans l'approximation d'impulsion [1], et en tenant compte de l'influence de l'état D du deutéron.

La section efficace de la réaction peut s'écrire

$$\frac{d\sigma}{d\cos\theta_a\, d\mathrm{E}_a} = (2\pi)^{-4}\frac{\mathrm{E}_a\omega_i q_f k\mathrm{M}}{2q_i}\sum_{\text{Spin}}\frac{1}{3}\int\left|\langle f|\mathrm{T}|i\rangle\right|^2 d\Omega_k, \tag{2}$$

où θ_a est l'angle de diffusion de la particule a' dans le système du laboratoire

E_a est l'énergie totale de la particule a' dans le système du laboratoire;

ω_i, l'énergie totale de la particule a dans le système du laboratoire;

q_f et q_i sont les impulsions des particules a et a' respectivement dans le système du laboratoire;

k est l'impulsion commune des nucléons dans le système de leur centre de masse; $\vec{k} = (\vec{k}_\mathrm{N} - \vec{k}_{\mathrm{N}'})/2$;

M est la masse d'un nucléon.

On peut montrer dans ces conditions que

$$\langle f|\mathrm{T}|i\rangle = \int \psi_f^*(\vec{r})\left[\langle r_\mathrm{N}\rangle e^{\frac{i\vec{\mathrm{K}}_f.\vec{r}}{2}} + \langle r_{\mathrm{N}'}\rangle e^{-\frac{i\vec{\mathrm{K}}_f.\vec{r}}{2}}\right]\psi_d(\vec{r})\, d\vec{r}, \tag{3}$$

$\psi_d(\vec{r})$ étant la fonction d'onde intrinsèque du deuton;

$\psi_f(r)$ étant la fonction d'onde de l'ensemble des deux nucléons; $\vec{\mathrm{K}}_f = \vec{\mathrm{K}}_\mathrm{N} + \vec{k}_{\mathrm{N}'}$;

$\langle r_\mathrm{N}\rangle$ étant les opérateurs de diffusion méson-nucléon qui ont la forme [2]

$$\langle r_\mathrm{N}\rangle = a_\mathrm{N} + \vec{b}_\mathrm{N}\vec{\sigma}, \qquad \vec{\sigma}\text{, matrice de Pauli.} \tag{4}$$

Dans cette première Note, l'influence de l'interaction dans l'état final est négligée; cette approximation permet de poser

$$\psi_f^*(\vec{r}) = \langle \chi_s^m | e^{-i\frac{\vec{r}}{2}(\vec{k}_\mathrm{N} - \vec{k}_{\mathrm{N}'})}, \tag{5}$$

$\langle \chi_s^m |$ étant le bra décrivant l'état de spin des deux nucléons. Pour le deuton, il vient ([3])

$$\psi_d(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{u(r)}{r} + \frac{w(r)}{\sqrt{8}\, r} S_{NN'} \right) | \chi_1^m \rangle \tag{6}$$

$S_{NN'}$ étant l'opérateur des forces tenseurs (4);
$u(r)/r$ et $w(r)/r$ étant les fonctions d'onde radiales des états S et D du deutéron respectivement.

2. Les facteurs de forme. — *Méthode de calcul.* — Les expressions (5) et (6) sont reportées dans l'équation (3), ce qui conduit à introduire une matrice 4×4 dans l'espace des spins

$$\mathcal{M} = \int \frac{w(r)}{\sqrt{32\pi}\, r} S_{NN'}(r) \left\{ e^{-i\vec{r}.\vec{k}_N} \langle r_{N'} \rangle + e^{i\vec{r}.\vec{k}_{N'}} \langle r_N \rangle \right\} d\vec{r} + 1 \int \frac{u(r)}{\sqrt{4\pi}\, r} \left\{ e^{-i\vec{r}.\vec{k}_N} \langle r_{N'} \rangle + e^{i\vec{r}.\vec{k}_{N'}} \langle r_N \rangle \right\} d\vec{r}. \tag{7}$$

Suivant la formule (2), il faut calculer le module au carré de l'expression (7). La méthode utilisée consiste à se servir de la propriété d'hermiticité de la matrice $\mathcal{M}$ qui conduit à

$$\sum_{\text{Spin}} | \langle f | T | i \rangle |^2 = \sum_m \langle \chi_1^m | \mathcal{M}^+ | \sum_{sm'} \chi_s^{m'} \rangle \langle \chi_s^{m'} | \mathcal{M} | \chi_1^m \rangle \tag{8}$$

ainsi que la complétude de l'espace des spins; d'où

$$\sum_{\text{Spin}} | \langle f | T | i \rangle |^2 = T_r \mathcal{M}^+ \mathcal{M} P_t, \tag{9}$$

P_t étant l'opérateur de projection sur les états triplets. La trace est calculée en utilisant les propriétés bien connues ([4]) des matrices de Pauli. Le résultat du calcul est donné par la formule suivante :

$$\frac{1}{3} \sum_{\text{Spin}} \int | \langle f | T | i \rangle |^2 \, dr_k = \left\{ \left(|a_N|^2 + |\vec{b}_N|^2 \right) + \left(|a_{N'}|^2 + |\vec{b}_{N'}|^2 \right) \right\} F_1 + 2 \operatorname{Re} a_N^* a_{N'} F_2 + 2 \operatorname{Re} \vec{b}_N^* \vec{\vec{T}} \vec{b}_{N'}. \tag{10}$$

Définition des facteurs de forme. — Par définition, F_1, F_2 et $\vec{\vec{T}}$ sont les facteurs de forme du deuton dans les désintégrations provoquées. Les expressions de ces facteurs de forme, sous forme intégrale sont

$$F_1 = \int d\Omega_k f_1(k_N) = \int d\Omega_k f_1(k_{N'}); \qquad F_2 = \int d\Omega_k f_2(k_N, k_{N'}); \qquad \vec{\vec{T}} = \int d\Omega_k \vec{\vec{t}},$$

$d\Omega_k$ étant l'élément d'angle solide du vecteur $\vec{k}$; avec

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} f_1(k_N) &= \left|\int e^{-i\vec{r}.\vec{k}_N}\frac{u(r)}{\sqrt{4\pi}\,r}\,d\vec{r}\right|^2+\frac{1}{4\pi}\iint \mathrm{P}_2\left(\frac{\vec{r}.\vec{r}'}{rr'}\right)e^{i(\vec{r}'+\vec{r}).\vec{k}_N}\frac{w(r')}{r'}\frac{w(r)}{r}\,d\vec{r}'\,d\vec{r},\\ f_2(k_N, k_{N'}) &= \frac{1}{4\pi}\iint e^{i\vec{r}k_N}e^{-i\vec{r}'k_{N'}}\frac{u(r)}{r}\frac{u(r')}{r'}\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\\ &\quad+\frac{1}{4\pi}\iint \mathrm{P}_2\left(\frac{\vec{r}.\vec{r}'}{rr'}\right)e^{i\vec{r}.\vec{k}_N}e^{-i\vec{r}'.\vec{k}_{N'}}\frac{w(r)}{r}\frac{w(r')}{r'}\,d\vec{r}'\,d\vec{r},\end{aligned}\right.$$

$\mathrm{P}_2(\vec{r}.\vec{r}'/rr')$ étant le polynôme de Legendre d'ordre 2;

$$\begin{aligned}\vec{\vec{t}} = \frac{1}{4\pi 3\sqrt{8}}\Bigg\{&\iint e^{-i\vec{r}.\vec{k}_N}\frac{u(r)}{r}e^{-ir'\vec{k}_{N'}}\frac{w(r')}{r'}\vec{\vec{t}}_1(r')\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\\ &+\iint e^{-i\vec{r}.\vec{k}_{N'}}\frac{u(r)}{r}e^{-i\vec{r}'.\vec{k}_N}\frac{w(r')}{r'}\vec{\vec{t}}_1(r')\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\Bigg\}\\ &+\frac{1}{8\pi}\iint e^{-i\vec{r}'.\vec{k}_N}e^{-i\vec{r}.\vec{k}_{N'}}\vec{\vec{\mathfrak{T}}}\frac{w(r')}{r'}\frac{w(r)}{r}\,d\vec{r}\,d\vec{r},\end{aligned}$$

avec

$$\vec{\vec{t}}_1(r') = \frac{\vec{r}'\otimes\vec{r}'}{r'^2},\qquad \vec{\vec{\mathfrak{T}}} = \frac{(\vec{r}\wedge\vec{r}')\otimes(\vec{r}\wedge\vec{r}')}{r^2\,r'^2},$$

$\otimes$ représentant le produit tensoriel

Cas particulier de l'échange de charge. — Ce cas comprend tous les cas où les deux nucléons sont identiques. Le principe de Pauli impose à la fonction d'onde $\psi_f(r)$ d'être antisymétrique. L'expression (5) est remplacée par

$$\psi_f^*(r) = \frac{1}{2}\langle\chi_s^*|\,\mathrm{P}_s\left(e^{-\frac{i\vec{r}}{2}(\vec{k}_N-\vec{k}_{N'})}+e^{+\frac{i\vec{r}}{2}(\vec{k}_N-\vec{k}_{N'})}\right)+\mathrm{P}_t\left(e^{-\frac{i\vec{r}}{2}(\vec{k}_N-\vec{k}_{N'})}-e^{+\frac{i\vec{r}}{2}(\vec{k}_N-\vec{k}_{N'})}\right),$$

P_s et P_t étant les projecteurs sur les états singulets et triplets de spin

L'expression (10) doit alors être remplacée par

$$\frac{1}{3}\int dr_k\sum_{\text{Spin}}|\langle f|\,\mathrm{T}\,|i\rangle|^2 = \left(|a|^2+|\vec{b}|^2\right)\mathrm{E}+\frac{|\vec{b}|^2}{2}\left(\mathrm{F}_2-\vec{n}.\vec{\vec{\mathrm{T}}}.\vec{n}\right),$$

avec

$$\mathrm{E} = \frac{1}{2}(\mathrm{F}_1-\mathrm{F}_2),$$

F_1, F_2, et $\vec{\vec{\mathrm{T}}}$ ayant les mêmes significations que plus haut. Les détails des calculs et les conclusions diverses seront publiées ultérieurement

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) G. F. Chew et F. E. Low, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 778.
(2) G. F. Chew, M. L. Goldberger, F. E. Low et Y. Nambu, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 1337; E. M. Ferreira, *Ann. Phys.*, 16, 1961, p. 235.
(3) L. Hulthèn et M. Sugawara, *Handbuch der Physik*, 39, p. 66.
(4) A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris.

(*Institut du Radium, Laboratoire de Physique théorique, B. P. n° 1, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion élastique des neutrons de* 14 MeV *par le béryllium*. Note (*) de MM. **Jacques Roturier, Jean-Léon Irigaray** et **Georges Yves Petit**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont mesuré la section efficace différentielle de diffusion élastique des neutrons de 14 MeV par le ^{9}Be pour des angles de diffusion compris entre 7°30′ et 170° dans le système du laboratoire. Ils ont comparé leurs résultats, d'une part à la courbe théorique calculée à partir d'un modèle de noyau noir, d'autre part à la courbe théorique calculée à partir d'un modèle optique.

En 1958, Nakada, Gardner, Anderson et Wong ([1]) ont pu réaliser une expérience de diffusion des neutrons de 14 MeV par le ^{9}Be. Les mesures de section efficace différentielle de diffusion élastique, ont été faites pour des angles de diffusion compris entre 25° et 140° environ par rapport à la direction des neutrons incidents. La section efficace différentielle de diffusion élastique pour les angles de diffusion voisins de 180° est très sensible à la forme du potentiel choisi pour représenter le modèle optique. Il était donc intéressant d'étudier cette diffusion élastique pour des angles aussi proches que possible de 180°.

Un accélérateur électrostatique de 300 kV nous permet d'obtenir des neutrons de 14,07 MeV par réaction $T(d, n)^4He$. Nous détectons les particules α associées aux neutrons émis dans un cône correspondant à un angle solide d'environ 5.10^{-3} sr autour d'une direction perpendiculaire à celle des deutons incidents. C'est dans cette direction qu'on a pour les neutrons la plus faible dispersion en énergie, même en cible épaisse. La mesure de l'énergie des neutrons diffusés a été réalisée au moyen d'une technique de temps de vol ([2]). Notre diffuseur est constitué par un cylindre de ^{9}Be de 3 cm de diamètre et de 5 cm de ongueur. Il est placé à 36 cm de la source de neutrons. Le scintillateur plastique détectant les neutrons diffusés est placé à 1,50 m pour les angles de diffusion inférieurs à 45° puis à 1 m au-delà. Nous avons mesuré l'efficacité de ce détecteur en fonction de l'énergie et nous avons obtenu, dans le domaine d'énergie qui nous intéresse, une efficacité qui varie de 8 à 10 %. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans ces conditions, sont donnés sur la figure 1, ils recoupent, aux erreurs expérimentales près, les résultats déjà obtenus par Nakada et coll. ([1]).

Nous avons tout d'abord cherché à interpréter nos résultats par un modèle de noyau noir. Ce modèle comporte un grand nombre d'hypothèses simplificatrices mais il permet de se rendre compte, tout au moins dans une certaine limite, dù phénomène physique. Nous obtenons dans ce cas une section efficace différentielle de diffusion élastique en fonction de l'angle θ dans le système du Centre de Masse (S. C. M.) de la forme ([3])

$$\sigma_1(\theta) \sim \left[\frac{J_1(x)}{x}\right]^2,$$

avec $x = 2kR\sin(\theta/2)$; k est le nombre d'ondes des neutrons incidents (S. C. M.); R est le rayon d'interaction; J_1 est la fonction de Bessel cylindrique du premier ordre.

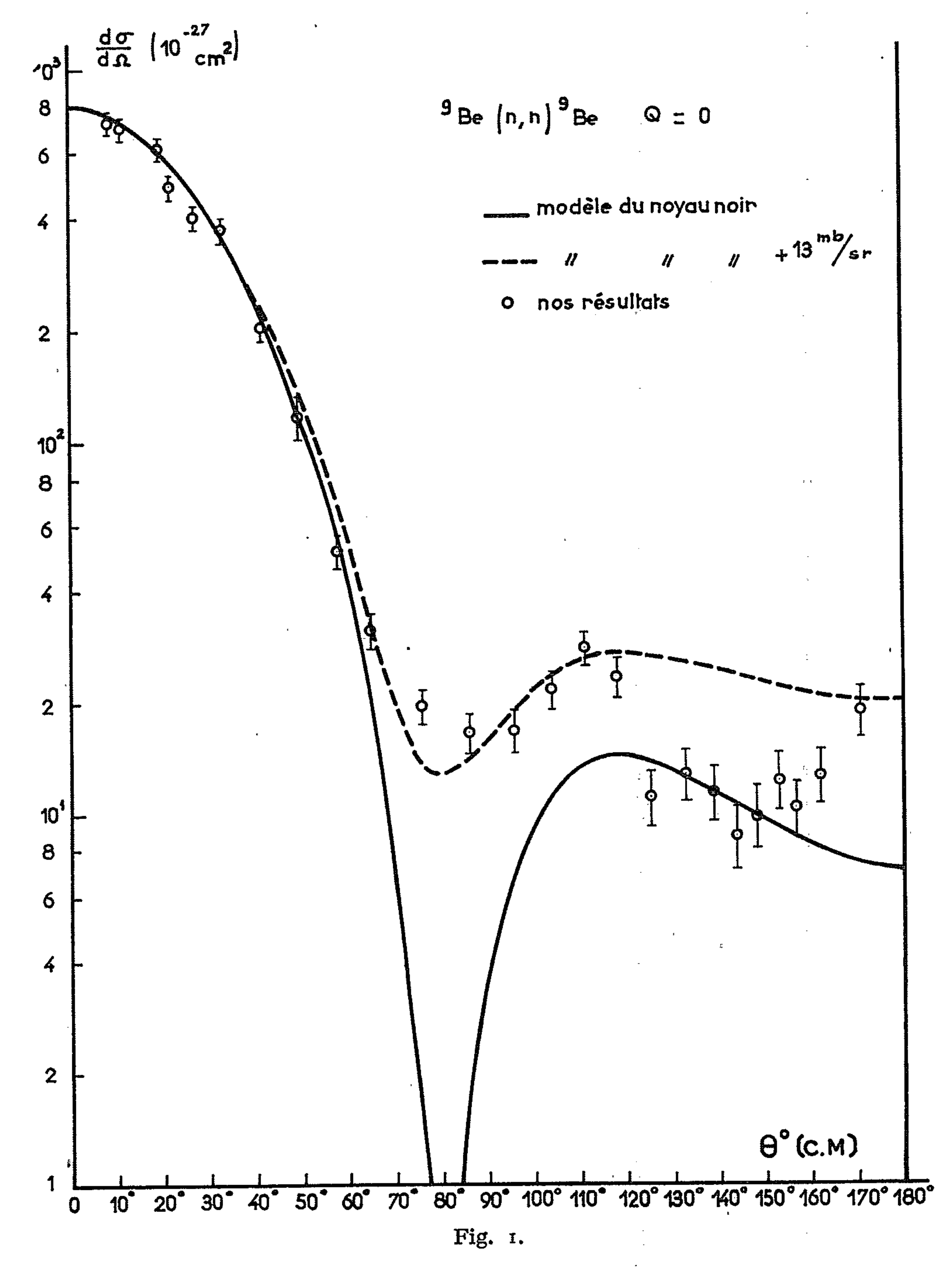


Fig. 1.

La figure 1 représente la fonction $\sigma_1(\theta)$ normalisée par rapport à nos résultats expérimentaux et correspondant à R = 4,07 fermis. Cette courbe théorique s'écarte de nos points expérimentaux à partir de 60°, mais si

nous ajoutons un terme constant de 13 mbarn/sr, l'accord s'étend jusqu'à 110°. Ce terme constant peut traduire ainsi que le propose Dar ([4]) une réflexion des neutrons sur le noyau cible. Compte tenu des rayons

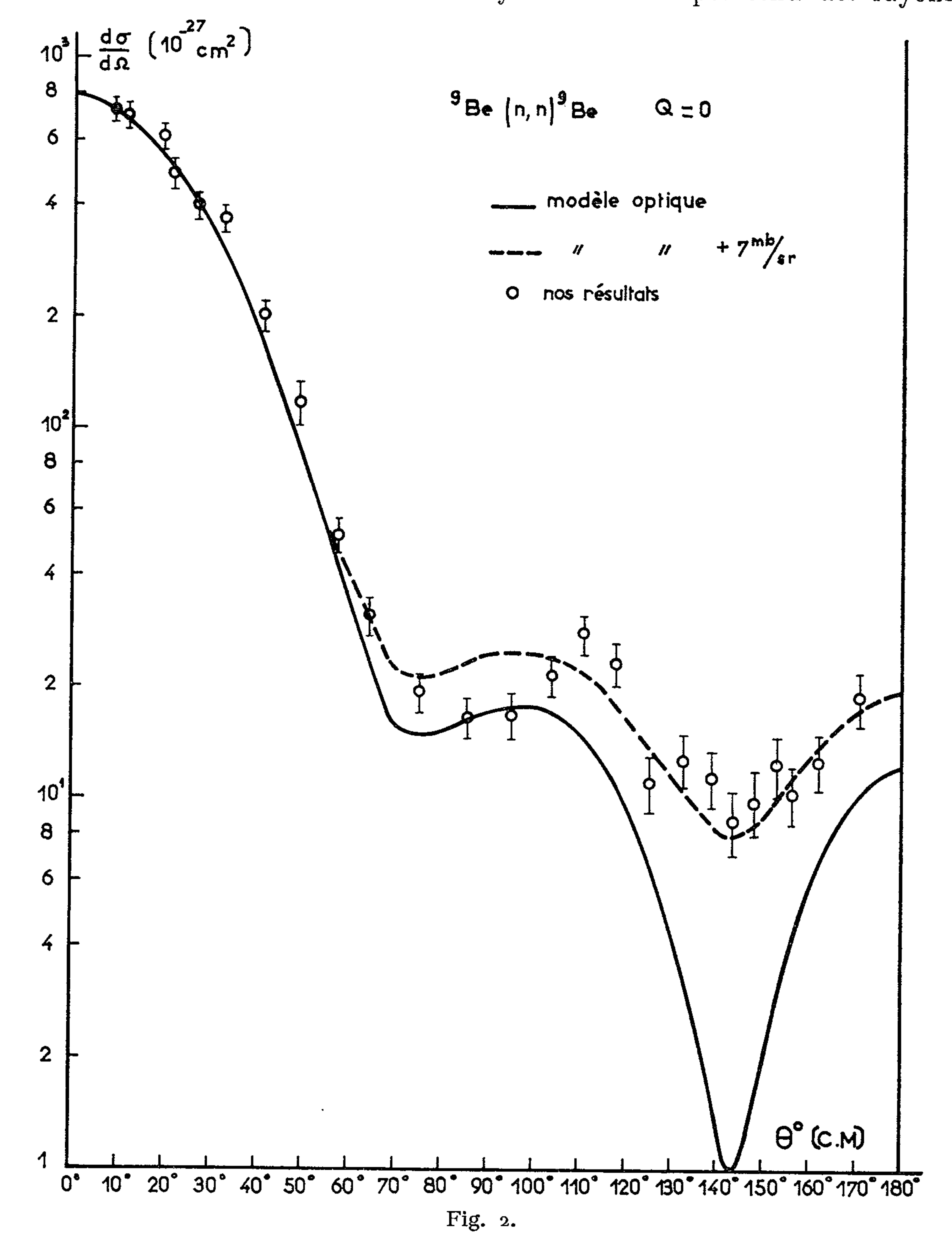


Fig. 2.

nucléaires habituellement utilisés, la valeur obtenue pour R semble bien correspondre à la somme des rayons respectifs du neutron et du ^{9}Be.

La comparaison avec un modèle optique est plus satisfaisante. Wilmore et Hodgson ([5]) ont calculé la section efficace différentielle théorique de

diffusion élastique dans le cas du ^{9}Be en utilisant un potentiel de la forme :

$$V = V_r \rho(r) + iV_i g(r),$$

$$\rho(r) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{r - R_r}{a}\right)},$$

$$g(r) = \frac{4 \exp\left(\frac{r - R_i}{b}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{r - R_i}{b}\right)\right]^2},$$

$$V_r = 47,01 - 0,267E - 0,00118E^2,$$

$$V_i = 9,52 - 0,53E,$$

$$R = rA^{\frac{1}{3}}$$

$$r_r = 1,322 - 0,00076A + 4.10^{-6}A^2 - 8.10^{-9}A^3,$$

$$r_i = 1,266 - 0,0037\ A + 2.10^{-6}A^2 - 4.10^{-9}A^3.$$

Ce potentiel central est équivalent à un potentiel non local ([6]). La figure 2 représente la courbe ainsi calculée. On s'aperçoit que vers 140°, il y a un certain écart avec les points expérimentaux. Toutefois, nous remarquons qu'en ajoutant un terme constant de 7 mbarn/sr à la section efficace théorique, nous obtenons un meilleur accord avec les points expérimentaux. Cette quantité constante peut provenir de la contribution d'un processus d'interaction faisant intervenir un noyau composé. Nous voyons que, compte tenu de cette dernière hypothèse, il y a un accord relativement bon entre cette dernière courbe théorique et nos résultats expérimentaux.

Nos expériences semblent donc montrer que ce modèle optique établi avec des hypothèses plus générales et pour des noyaux plus lourds que le ^{9}Be, est encore valable dans ce cas, même aux grands angles de diffusion, à condition de tenir compte d'une certaine probabilité de formation d'un noyau composé de ^{10}Be.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) NAKADA, GARDNER, ANDERSON et WONG, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1439.
([2]) J. ROTURIER et G. Y. PETIT, *Onde Électrique*, 446, 1964, p. 595.
([3]) BLAIR, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 928.
([4]) DAR, *Nucl. Phys.*, 55, 1964, p. 305.
([5]) WILMORE et HODGSON, *Nucl. Phys.*, 55, 1964, p. 673 et Communication privée.
([6]) PEREY et BUCK, *Nucl. Phys.*, 32, 1962, p. 353.

*(Laboratoire de Physique nucléaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire du temps de relaxation de l'hydrogène, perturbé par des molécules étrangères.* Note (*) de MM. **Élie Dayan** et **Gérard Widenlocher**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs avaient étudié précédemment l'effet de la pression sur le gaz pur; ils examinent ici l'influence de gaz perturbateurs sur la largeur de la raie de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) de la molécule H_2. La détermination du temps de relaxation T_1 permet de calculer les sections efficaces de collision et de les comparer aux valeurs obtenues à partir des constantes de Lennard-Jones. Ce travail a conduit à étudier l'hydrogène dissous, sous pression, dans les liquides.

Waugh et Johnson [1] avaient étudié précédemment l'influence des gaz He, A, O_2, SF_6, CF_4, N_2, CO, NO, $CClF_3$, N_2O, CO_2 et CHF_3, sur le temps de relaxation longitudinal T_1; à une pression de 15 bars, utilisant la technique des échos de spin et celle de haute résolution, ils confirmaient ainsi l'égalité des temps de relaxation spin-réseau T_1 et spin-spin T_2, égalité prévue par la théorie [[2], [3]]. Williams [4], en échos de spin, en examinant les mélanges H_2-Ne, H_2-He et H_2-N_2, en fonction de la température, a critiqué la corrélation faite par Waugh entre le moment quadrupolaire et les probabilités de transition, qui mettait en avant le facteur température. Nos études [5], en haute résolution, concernaient le temps de relaxation en fonction de la densité d'hydrogène, aussi nous a-t-il paru intéressant d'étendre les deux travaux antérieurs, à une pression plus élevée (30 bars) aux perturbateurs A, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, HCl, CO_2, H_2S, NH_3 et $(CH_3)_2O$.

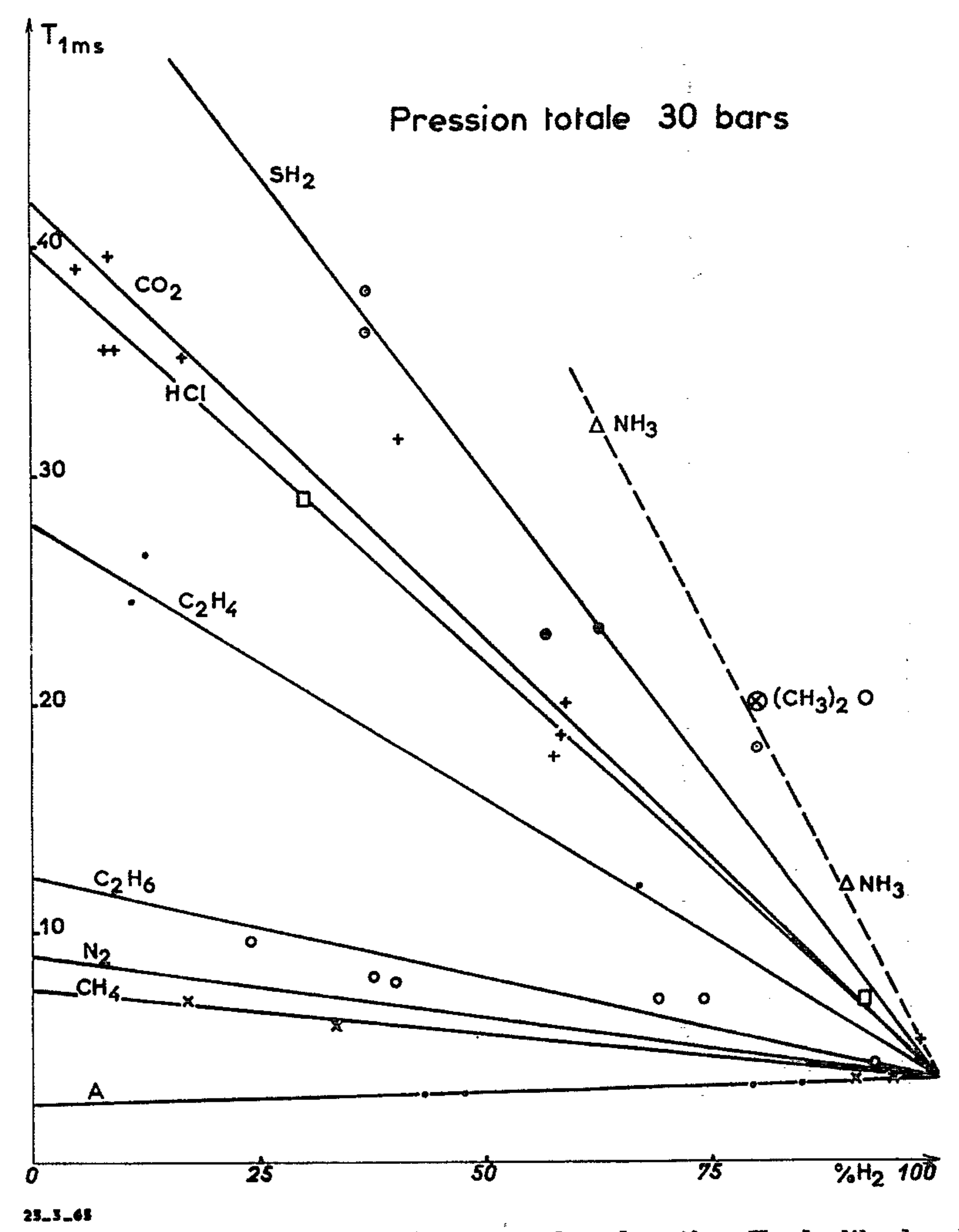
Nous avons utilisé un spectromètre Varian A 60, le repère externe, par substitution, étant le tétraméthylsilane (T. M. S.) liquide, les gaz, de source commerciale (Société Air Liquide) et de pureté supérieure à 99,5 %, se trouvant à la température ambiante et sous une pression totale, du mélange (H_2-perturbateur) de 30 bars (pression choisie d'après nos mesures précédentes) [[6], [7]]. Le temps de relaxation se déduit de la largeur $\Delta\nu$, à mi-hauteur, du signal de résonance par la relation $T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1} = T_1$.

La figure représente les variations T_1 (ms) en fonction du pourcentage d'hydrogène pour les divers perturbateurs : ce pourcentage a été déterminé par intégration graphique des raies R. M. N. (méthode plus précise que celle des pressions partielles). Les courbes de la figure permettent, par extrapolation, d'obtenir *le temps de relaxation* $T_{1\infty}$ *à dilution infinie de la molécule* H_2; nous avons ramené ce temps de relaxation à l'unité de densité (ρ en amagat) du gaz perturbateur, soit $T_{1\infty}/\rho$ (ms/amagat).

Gaz perturbateur.....	A.	H_2.	CH_4.	N_2.	C_2H_6.	C_2H_4.	HCl.	CO_2
$T_{1\infty}/\rho$ (ms/amagat).....	0,08	0,13	0,27	0,33	0,34	0,86	1	1,27

Soulignons que pour l'argon, $T_{1\infty}/\rho$ est inférieur à celui de H_2 pur : il y a élargissement de la raie de résonance.

D'après la théorie de Bloembergen [2], on peut écrire $1/T_1 = 2{,}74.10^{12}\,\tau_c$ où τ_c désigne le temps de corrélation (temps moyen entre deux collisions); on néglige ainsi les états de la molécule pour lesquels $J = 3$ (J, moment cinétique de rotation de la molécule H_2) et l'on suppose que les collisions



Influence des perturbations sur le temps de relaxation T_1 de l'hydrogène.

sont fortes. Les sections efficaces de collision σ sont déduites de τ_c selon la théorie cinétique du gaz idéal : $\sigma = \sqrt{\pi.m.kT}/(4\,P\tau_c)$ (m, masse réduite moléculaire; k, constante de Boltzmann; P, pression en C. G. S.).

Le tableau I résume les valeurs de $T_{1\infty}$, les sections efficaces σ déduites et les sections σ' calculées à partir des fonctions de Lennard-Jones [8]. Le rapport $W = \sigma/\sigma'$ montre que probablement les collisions sont faibles, mais aussi que les forces d'anisotropie ne possèdent pas le temps suffisant pour agir.

TABLEAU I.

Gaz perturbateur.	$T_{1\infty}$ (ms).	σ (Å²).	σ' (Å²).	$W = \frac{\sigma}{\sigma'}$.	μ 10^{18} C. G. S.	Q_2 10^{26} C.G.S.	$\frac{Q_1^2 Q_2^2}{r^8} \cdot 10^{100}$ C. G. S.
A.......	2,5	0,364	31	0,012	0	0	0
H_2.......	3,55	0,373	26	0,014	0	$0,53 = Q_1$	0,17
CH_4.....	7,6	1,06	35	0,030	0	0	0
N_2.......	9	1,29	34	0,038	0	1,5	0,47
C_2H_6....	12,2	1,76	42	0,042	0	0,5	0,022
C_2H_4....	28	4	43	0,093	0	1	0,08
HCl.....	40	5,66	32	0,177	1,04 à 1,08	0,55 à 1	0,112 à 0,27
CO_2.....	42	6,1	43	0,142	0	3,2 à 3,5	0,82 à 1,04

Nous avons essayé de relier W au moment dipolaire μ ou quadrupolaire Q_2 du perturbateur : en effet, d'après la figure, pour les molécules étrangères HCl et C_2H_4 de moment quadrupolaire pratiquement égal, l'action reste plus importante dans le cas de la molécule polaire HCl. De nombreux théoriciens ([1]) ont tenté ou tentent d'exprimer les temps de relaxation en termes des sections de collision, utilisant des potentiels d'anisotropie.

Ces travaux conduisent à cette observation : la pression du gaz perturbateur affine la raie de la molécule H_2; nous avons donc pensé qu'un perturbateur liquide donnerait *un signal pour* H_2 *très fin :* la mesure du temps de relaxation T_2 de *l'hydrogène dissous dans un liquide sous* 30 bars confirme les prévisions :

Liquides.	Largeur de la raie $\Delta\nu$ (Hz).	$T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1} = T_1$. (ms).
CH_3COCH_3..............	0,5	630
CS_2......................	0,75	420
CCl_4.....................	1	320
C_6H_{12}....................	2	160

Le signal présente pratiquement la même largeur que pour un liquide, ce qui montre, qualitativement, une gêne de la rotation de la molécule, donc une augmentation très forte de la probabilité de réorientation par collisions.

En conclusion, nous avons étudié les forces intermoléculaires sur la molécule d'hydrogène :

— en changeant la densité, à volume et température constantes;

— en perturbant par un gaz étranger (polaire ou non), à pression totale du mélange, constante;

— enfin, en modifiant son mouvement de rotation, la molécule H_2 étant dissoute dans un liquide à pression constante.

Une amélioration de la théorie rendrait mieux compte des résultats obtenus.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. S. Waugh et C. S. Johnson Jr, *Farad. Soc. Disc.*, 34, 1962, p. 191.

(2) N. Bloembergen, E. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.

(3) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, N. Y., 1959.

(4) D. L. Williams, *Can. J. Phys.*, 40, 1962, p. 1027.

(5) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2584.

(6) R. Freymann, Communication privée, Mello NMR, 1963.

(7) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4242.

(8) $\sigma' = \pi r^2$; r, rayon moyen de la molécule H_2 + perturbateur.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne à la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité et densité, à l'état liquide, pour le système* Ni-C *jusqu'à* 2,3 % C *en poids*. Note (*) de M. **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Paul Pascal.

La viscosité et la densité du nickel et de sept compositions du système nickel-carbone ont été mesurées à l'état liquide. La viscosité diminue assez rapidement jusqu'à 0,2 % C, pour décroître ensuite très légèrement dans tout le domaine de concentration étudié.

A la suite du travail sur le système Fe-C ayant fait l'objet d'une Note précédente (1), l'étude a été poursuivie sur du nickel jusqu'à 1730°C et sur le système nickel-carbone à des température comprises entre celle du liquidus et 1600°C environ. Si l'on porte les valeurs expérimentales sous la forme $\log \eta$ fonction de $1/T°K$, les points peuvent être représentés par des droites qui vérifient l'équation

$$\eta = A \exp\left[\frac{Q}{RT}\right].$$

Pour le nickel pur entre 1453 et 1730°C, en exprimant la viscosité en poiseuilles (1 Pl = 10 P), on obtient alors (*fig.* 1 et 2) :

$$\eta\,(\mathrm{Pl}) = 4{,}9.10^{-4} \exp\left[\frac{3\,873}{T}\right] \quad (T \text{ en } °K).$$

Nos résultats comparés avec ceux précédemment trouvés par Cavalier (2) et par Hoffmann (3) forment un ensemble très cohérent, la dispersion en valeur absolue ne dépassant pas 0,4 mPl. L'énergie d'activation du flux visqueux est estimée à $Q = (7{,}7 \pm 0{,}2)$ kcal/mole, valeur très voisine de celle trouvée par Cavalier (2) et de celle de Hoffmann (3) calculée en prenant $\log \eta = f(1/T)$.

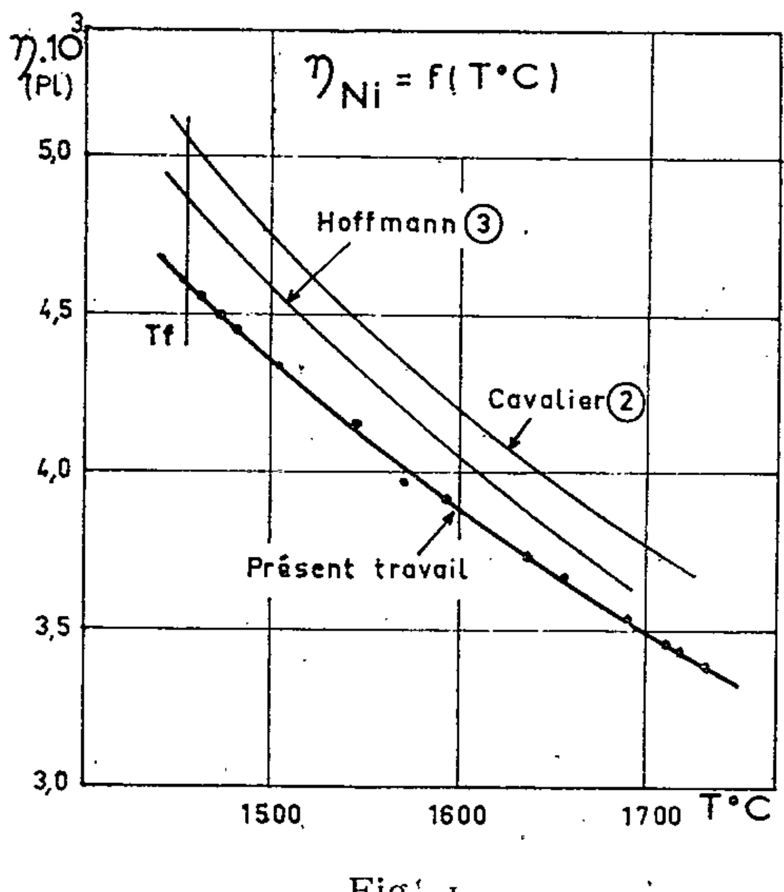



Fig. 1.

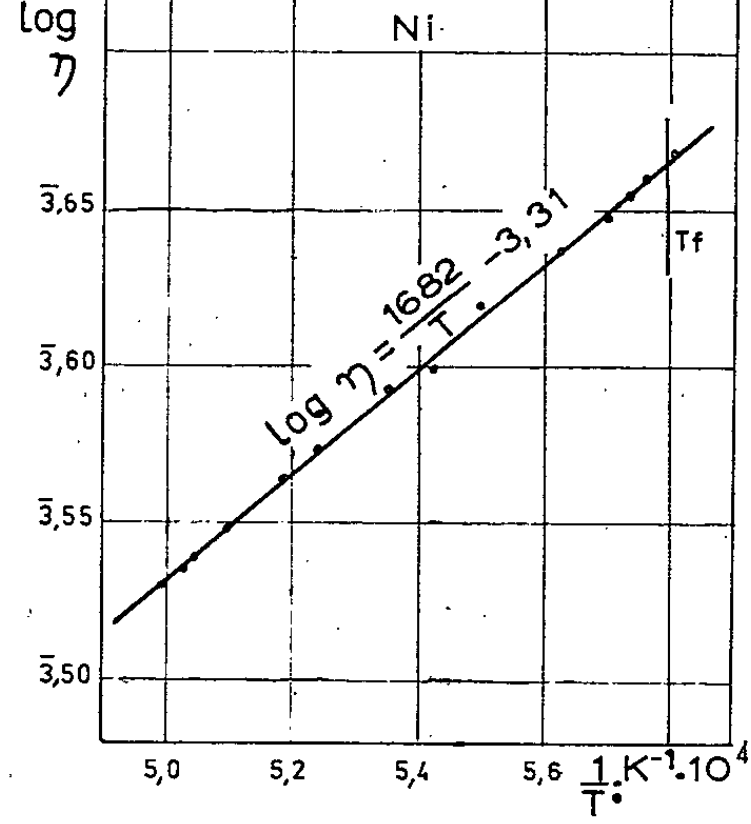


Fig. 2.

Si l'on considère la formule de E. N. da C. Andrade ([4]) :

$$\eta_{T_f}(\text{Pl}) = b.10^{-5}\,(\text{AT}_f)^{\frac{1}{2}}\,v^{-\frac{2}{3}},$$

une estimation de la constante b peut être obtenue en prenant notre valeur de viscosité à la température de fusion avec

$$\eta_{T_f} = 4{,}61.10^{-3}\ \text{Pl},\quad \text{A} = 58{,}71,\quad \text{T}_f = 1727^{\circ}\text{K}$$
$$\text{V}_{\text{atomique}} = v\text{A} = 0{,}1287 \times 58{,}71 = 7{,}556,$$

on obtient $b = 5{,}58$. Cette valeur est plus faible de 9 % que celle proposée par Andrade ($b = 6{,}12$).

TABLAU I.

	Viscosité $\eta.10^3$ (Pl) à T°C.							Q_{vis}
	1454°.	1500°.	1550°.	1600°.	1650°.	1700.	1750°.	(kcal/mole).
Cavalier...........	5,05	4,75	4,45	4,19	3,95	3,76	–	7,9 ± 0,2
Hoffmann..........	4,89	4,59	4,30	4,04	3,81	–	–	8,0
Present travail.....	4,61	4,35	4,09	3,86	3,66	3,49	3,32	7,7 ± 0,2

Les valeurs de densité à l'état liquide pour le système Ni-C ont été obtenues par la méthode de pression de bulles précédemment décrite ([5]). De nouvelles difficultés expérimentales ont accru la dispersion dans les pressions observées et dans les dosages, ainsi qu'une perte importante de carbone pendant nos manipulations. Il y a, en effet, une affinité notable entre le nickel et l'aluminium dissous, qui provient du creuset en Al_2O_3. La décomposition de l'alumine est importante, ce qui était beaucoup moins accusé dans le cas du fer. Ceci est en accord avec les énergies libres de formation des alliages Ni-Al qui sont nettement plus fortes que celles des alliages Fe-Al. Le tableau II représente les valeurs obtenues pour le volume spécifique à la température du liquidus et à 1600°C. Bien que ces résultats en soient pas tout à fait corrects, nous les proposons à défaut d'autres valeurs connues dans la littérature, si ce n'est le travail récent de Filippov, Vertmann et Samarin ([6]), par photographie d'une goutte obtenue par rayons X dans les états solide et liquide.

TABLEAU II.

Volume spécifique v (en cm³/g) *dans le système* Ni–C.

% C poids.	0.	0,16.	0,23.	0,40.	0,70.	0,84.	1,25.	1,96 (*).
$T_{liquidus}$...	1454	1445	1441	1430	1411	1401	1374	1326
$v_{liquidus}$...	0,1287	0,1292	0,1285	0,1296	0,1294	0,1300	0,1306	0,1324
$v_{1600°}$....	0,1316	0,1317	0,1309	0,1320	0,1324	0,1334	0,1348	0,1370

(*) L'eutectique a été trouvé pour 1,96 % C et à 1326° ± 1 (moyenne de six valeurs).

Notre étude sur la viscosité du système nickel-carbone a porté sur 8 compositions différentes allant jusqu'à 2,3 % C en poids. Les dosages sont faits avant et après chaque manipulation et les températures de

liquidus obtenues par analyse thermique. Nous avons diminué très sensiblement l'aluminium dissous, en ne laissant l'alliage liquide qu'une seule journée. Le tableau III rassemble nos résultats expérimentaux qui sont

TABLEAU III.

Viscosité η (en Pl. 10^3) *dans le système* Ni–C.

% C poids.	T_f (°C) liquidus.	η_{T_f}.	$\eta_{1400°}$.	$\eta_{1450°}$.	$\eta_{1500°}$.	$\eta_{1550°}$.	$\eta_{1600°}$.	Q (kcal/mole).
0.........	1454	4,61	–	4,63	4,35	4,09	3,86	7,7
0,14......	1446	3,87	–	3,85	3,65	3,48	3,32	6,2
0,24......	1440	3,91	–	3,75	3,56	3,40	3,25	6,1
0,72......	1408	3,88	–	3,67	3,46	3,28	3,11	7,1
0,77......	1406	4,14	–	3,78	3,45	3,17	2,91	11,2
0,91......	1397	4,21	4,19	3,79	3,43	3,15	2,90	11,4
1,20......	1377	3,98	3,88	3,66	3,46	3,29	3,13	6,8
1,70......	1344	3,79	3,54	3,32	3,13	2,96	2,81	7,3
Saturé dans creuset graphite.........				3,25	3,12	3,00	2,91	–

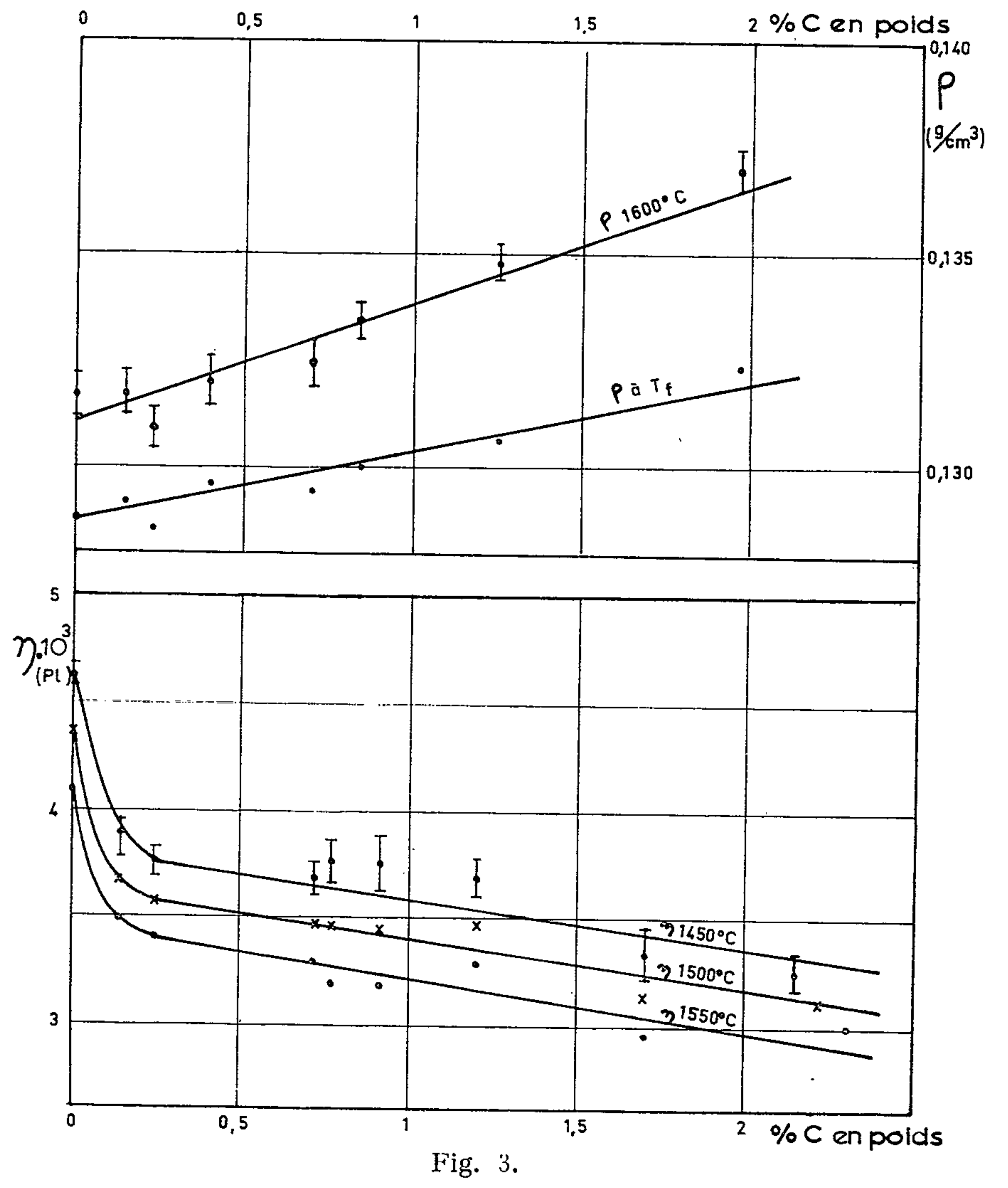


Fig. 3.

cependant assez dispersés. Compte tenu de la dispersion indiquée sur la figure 3, à 1450°, nous avons tracé les courbes isothermes de viscosité de la façon la plus simple, compatible avec les points expérimentaux. La viscosité décroît assez rapidement jusqu'à 0,2 % C, puis ne varie presque plus quand le pourcentage de carbone augmente. L'énergie d'activation du flux visqueux semble voisine de (7 ± 1) kcal/mole à part deux valeurs plus importantes, dues vraisemblablement à la dispersion.

L'aspect de ces courbes diffère de celui obtenu par Vertman, Samarin et Filippov ([7]). En effet, ces auteurs ont trouvé que les courbes isothermes de viscosité cinématique ont un minimum pointu vers 1 % C et deux sections horizontales qui semblent en corrélation avec les sections correspondantes sur les courbes isothermes de résistivité électrique de Ni-C dans les états solide et liquide.

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) G. Cavalier et L.-D. Lucas, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3760.

([2]) G. Cavalier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1308.

([3]) K. Höffmann, *Thèse*, Saarbrücken, juillet 1962.

([4]) E. N. da C. Andrade, *Proc. Roy. Soc.*, A, 215, 1952, p. 36.

([5]) L.-D. Lucas, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 97.

([6]) E. S. Filippov, A. A. Vertman et A. M. Samarin, *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.*, 7, 1964, p. 162.

([7]) A. A. Vertman, A. M. Samarin et E. S. Filippov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otd. Tekhn. Nauk Met. i Toplivo*, 6, 1962, p. 37.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président-Roosevelt,*
Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation de composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite.* Note (*) de MM. **Claude Stein, Jean Poulenard, Lucien Bonnetain** et **Jean Golé**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les complexes des métaux alcalins et des hydrocarbures aromatiques en solution dans le tétrahydrofuranne, tels que le naphtalène-sodium, sont susceptibles de céder leurs cations alcalins au graphite; on obtient ainsi facilement des insertions de tous les métaux alcalins, y compris le lithium.

Les composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite sont généralement préparés par réaction de celui-ci avec les vapeurs de ces métaux à des températures de l'ordre de 400°C [1]. D'autres modes de préparation qui n'exigent pas la vaporisation du métal ont également été utilisés; le métal alcalin est alors, soit contenu dans un amalgame, soit formé lors de l'électrolyse d'un sel alcalin fondu [2]. Par ailleurs, on a préparé des composés d'insertion du graphite par action d'une solution de métaux alcalins dans l'ammoniaque liquide [3]; toutefois, les composés ainsi obtenus contiennent, outre le métal alcalin, des molécules d'ammoniac insérées, c'est-à-dire qu'il s'agit de composés différents de ceux préparés par les méthodes précédentes.

Nous avons utilisé une nouvelle méthode de préparation à la température ordinaire en faisant agir sur le graphite une solution d'un des complexes d'addition que forment les molécules organiques aromatiques avec les métaux alcalins [4]. Dans cette étude, nous avons employé des solutions de naphtalène-lithium, de naphtalène-sodium, de naphtalène-potassium (à des concentrations variant de M/10 à M) dans le tétrahydrofuranne anhydre et sous atmosphère inerte.

Au contact de l'une de ces solutions, un amas de paillettes de graphite de Madagascar ou de Ceylan augmente nettement de volume; l'expansion se poursuit pendant quelques heures, le volume apparent étant alors quelquefois le triple du volume initial; une plaquette de pyrographite double d'épaisseur lorsqu'elle est plongée dans l'une de ces solutions. Cette expansion en volume est caractéristique de la formation de composés d'insertion du graphite.

Nous avons déterminé la composition des composés d'insertion formés dans nos expériences. La question se pose tout d'abord de savoir si le métal alcalin s'insère seul ou accompagné d'autres molécules comme dans le cas des insertions en milieu ammoniacal. Des analyses de la solution organique par chromatographie gazeuse ont permis de s'assurer que ni les molécules de naphtalène, ni les molécules de tétrahydrofuranne n'accompagnent les atomes alcalins.

Afin de déterminer la quantité de métal alcalin inséré dans le graphite, il suffit, après avoir lavé au tétrahydrofuranne anhydre, d'hydrolyser le composé graphite-métal et de doser la solution basique ainsi formée. Les composés d'insertion préparés dans les divers essais ont des formules comprises dans les limites indiquées ci-dessous :

	Graphite de Madagascar.	Graphite de Ceylan.
Lithium	$LiC_{41,5\pm1,5}$	$LiC_{17,5\pm1,5}$
Sodium	$NaC_{120\pm4}$	$NaC_{30,5\pm1,5}$
Potassium	$KC_{31\pm2}$	$KC_{24,5\pm1}$

Ces résultats appellent quelques remarques :

L'insertion du potassium ne conduit pas au composé connu le plus riche en potassium, C_8K, bien que dans certains essais la quantité initiale de potassium en solution ait été environ dix fois supérieure à celle nécessaire pour la formation de ce composé.

Le composé d'insertion de sodium avec le graphite de Madagascar est sensiblement deux fois moins concentré que le composé $C_{64}Na$ obtenu par divers auteurs [(5), (6)] dans d'autres conditions opératoires; le graphite de Ceylan, au contraire, conduit à un composé contenant une quantité deux fois plus grande de ce métal.

L'insertion du lithium n'a fait jusqu'alors l'objet que d'un petit nombre de travaux, et il ne semble pas que des composés bien définis aient été isolés. En effet, ces composés étaient préparés, soit par électrolyse ignée d'un mélange de KCl et de LiCl (2), soit par action de la vapeur de lithium sur le graphite porté à haute température (2); dans le premier cas on ne peut affirmer qu'il y ait eu insertion du lithium seul à l'exclusion du potassium; dans le second cas, il se forme partiellement du carbure de lithium qui donne naissance par hydrolyse à un dégagement d'acétylène.

Nous avons vérifié, d'une part que le lithium utilisé dans nos expériences était spectroscopiquement exempt de potassium et, d'autre part que, lors de l'hydrolyse, seul de l'hydrogène se dégageait.

La difficulté d'obtenir des composés d'insertion de sodium et de lithium dans le graphite a donné lieu à des discussions d'ordre théorique. En effet, des arguments basés sur des considérations énergétiques ont été avancés pour démontrer l'impossibilité de préparer des composés riches en métal lorsque le lithium ou le sodium est rigoureusement pur (6). Ce point de vue a été confirmé par des résultats expérimentaux. Toutefois on sait que l'insertion est possible en présence de traces de Na_2O ou de NaOH; le seul composé signalé jusqu'alors correspond à la formule $C_{64}Na$ [(5), (6)]. Il n'est pas exclu que dans nos expériences de très faibles quantités de bases alcalines en dissolution dans le tétrahydrofuranne aient favorisé l'insertion en s'insérant elles-mêmes. Toutefois nous pouvons estimer que

la teneur pondérale en bases alcalines dans les composés préparés est inférieure à 1.10^{-6} de la masse de métal alcalin dosé.

En conclusion, cette nouvelle méthode d'insertion nous a permis de préparer à la température ambiante des composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite, en particulier du lithium. Cette étude sera poursuivie pour préciser la structure de ces composés et leurs conditions de formation.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) A. H. Ubbelohde et F. A. Lewis, *Graphite and its crystalcompounds*, Oxford, 1960.
(2) A. Hérold, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 999.
(3) G. R. Hennig et L. Meyer, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 439.
(4) H. D. Scott, J. F. Walker et V. L. Hansley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2442.
(5) R. C. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 238.
(6) M. Dzurus, C. R. Hennig et G. L. Montet, *Proc. of 4th Conference on Carbon*, Pergamon Press, 1960, p. 165.

(*Laboratoire de Génie chimique*
et Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes de polarisabilité.* Note (*) de

M. **Jean Hladik** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié la réversibilité des électrodes de référence en traçant, soit les courbes tension-courant avec deux électrodes de référence montées en opposition, soit les courbes de polarisabilité. Pour obtenir ces dernières, on fait une électrolyse entre une électrode de référence A et une électrode auxiliaire à potentiel ou à densité de courant constant [([1]) à ([4])]. Lorsqu'on coupe le circuit d'électrolyse, le potentiel de A, mesuré par rapport à une seconde électrode de référence B décroît, à une vitesse variable selon les conditions expérimentales, jusqu'à une valeur pratiquement nulle (si les deux électrodes A et B sont identiques). La courbe représentant la variation de potentiel entre A et B en fonction du temps depuis le début de l'électrolyse jusqu'à la valeur nulle, est la courbe de polarisabilité.

Le but de ce travail est l'étude des courbes de polarisabilité de systèmes supposés « rapides » à partir des équations générales applicables aux phénomènes d'électrolyse et de diffusion.

1. *Équations générales.* — Les courbes de polarisabilité se composent de deux portions distinctes, l'une tracée pendant l'électrolyse, l'autre après coupure de la tension appliquée.

On peut étudier la première partie de la courbe à partir des équations qui régissent le transfert de masse des substances électrolysées au sein d'un système électrochimique. Soit un électrolyte dont les composants A_1, A_2, ..., A_n peuvent avoir des réactions électrochimiques. Le transfert de masse au voisinage de l'électrode d'un composé A_i à la concentration c_i est décrit par l'équation aux dérivées partielles suivantes ([5]) :

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial t} + (v\nabla) - D_i\Delta\right] c_i = u_i e n_i \nabla (c_i \nabla V).$$

La vitesse de la solution est supposée connue, D_i est le coefficient de diffusion, u_i la mobilité, n_i la valence et V le potentiel du champ électrique. On peut déterminer les concentrations c_i et le potentiel V dans la solution en adjoignant à l'équation (1) les équations de Navier-Stokes, l'équation de Poisson et en tenant compte des conditions initiales et aux limites du système électrochimique considéré. On a ainsi résolu de nombreux cas particuliers [([6]), ([7])].

Pour obtenir la seconde portion de la courbe, il suffit d'étudier les variations de concentration c_i à la surface de l'électrode A. Pour le composé A_i, l'équation de diffusion est ([8])

$$(2) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial t} + v\nabla - D_i\Delta\right] c_i = 0.$$

Les conditions initiales sont pour cette équation les solutions c_i de l'équation (1). Les conditions aux limites peuvent varier selon les systèmes considérés. On aura en particulier un flux nul à l'interphase électrode-électrolyte. L'équation de Nernst qui donne le potentiel d'une électrode en fonction des concentrations à sa surface permet, à partir des solutions de l'équation (2), de calculer les variations de potentiel de l'électrode A.

Étude d'un système comportant deux espèces solubles. — Étudions le cas d'une électrode plane limitant un cylindre semi-infini. Soit C^0 la concentration initiale d'une substance qui se trouve dans la cellule polarographique sous la forme oxydée $a = (Ox)$. Cette substance est réduite à l'électrode contrôlée $b = (\text{red})$, sa concentration à l'instant $t = 0$, est nulle.

On trace la première portion de la courbe de polarisabilité à potentiel ou à intensité constant. Supposons qu'on opère à potentiel fixe E, au temps t^0 les gradients de concentration sont les suivants :

$$a(x, t^0) = \frac{C^0}{1 - u\varepsilon}\left(u\varepsilon + \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_a t_0}}\right) = a^0; \qquad b(x, t) = \frac{C^0 u}{1 + u\varepsilon}\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t^0}}\right) = b^0;$$

$$u = \left(\frac{D_a}{D_b}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad \varepsilon = \frac{f_b}{f_a}\exp\frac{nF}{RT}(E - E^0).$$

Les coefficients de diffusion des substances a et b sont respectivement D_a et D_b; leur coefficient d'activité f_a et f_b; E^0 est le potentiel standard du système a-b. On suppose la vitesse de la solution nulle et le courant de migration négligeable. Lorsqu'on coupe le courant d'électrolyse, les substances a et b diffusent à travers l'électrolyte support. Le système d'équations qui régit le transfert de masse de ces substances est le suivant :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_a\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)a(x, t) = 0; \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_b\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)b(x, t) = 0. \tag{4}$$

Les conditions initiales sont respectivement $a(x, 0) = a^0$ et $b(x, 0) = b^0$.

Les conditions aux limites pour $x = 0$ sont $\partial a/\partial x = \partial b/\partial x = 0$; lorsque x tend vers l'infini les concentrations des formes oxydée et réduite tendent respectivement vers C^0 et zéro.

On résoud les équations (3) et (4) en utilisant la méthode de la transformation de Laplace ([9]). On pose

$$L_t(f(x, t)) = \int_0^\infty \exp(-st)\ f(x, t)\ dt = F(x, s),$$

$$L_x(F(x, s)) = \int_0^\infty \exp(-px)\,F(x, s)\,dx = \bar{F}(p, s).$$

Ces transformations appliquées à l'équation (3), compte tenu de $a(x, 0) = a^0$ et $[da/dx]_{x=0} = 0$ donnent l'équation

$$\bar{A}(p, s) = \frac{p}{p^2 - \frac{s}{D_a}}L_t(a(0, t)) - \frac{1}{D_a\left(p^2 - \frac{s}{D_a}\right)}L_x(a^0). \tag{5}$$

Les transformations inverses par rapport à la variable x donnent

$$L_x^{-1}\left[\frac{p}{p^2-\frac{s}{D_a}}\right]=\cos h\left(\frac{s}{D_a}\right)^{\frac{1}{2}}x=g(x,s),$$

$$L_x^{-1}\left[\frac{1}{p^2-\frac{s}{D_a}}\right]=\left(\frac{D_a}{S}\right)^{\frac{1}{2}}\sin h\left(\frac{s}{D_a}\right)^{\frac{1}{2}}x=h(x,s).$$

En utilisant le théorème de convolution

$$L_x^{-1}(f(p,s)\,j(p,s))=\int_0^x F(z,s)\,J((x-z),s)\,dz,$$

avec

$$L_x^{-1}(f(p,s))=F(x,s);\qquad L_x^{-1}(j(p,s))=J(x,s).$$

On obtient la transformation inverse par rapport à x de l'équation (5)

$$L_x^{-1}(\overline{A}(p,s))=A(x,s)=g(x,s)\,L_t(a(o,t))-\int_0^x\frac{a^0(z)}{D_a}-h((x-z),s)\,dz.$$

La condition aux limites : $\lim_{x\to\infty}A(x,s)=c^0/s$ entraîne que la somme des termes en $\exp(s/D_a)^{1/2}$ doit être nulle, il en résulte

$$(6)\qquad L_t(a(o,t))=\int_0^\infty\left(\frac{D_a}{s}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{a^0(z)}{D_a}\exp\left(-\left(\frac{s}{D_a}\right)^{\frac{1}{2}}z\right)dz.$$

En effectuant la transformation inverse sous le signe somme par rapport à la variable t, on obtient finalement

$$(7)\qquad a(o,t)=\frac{1}{(D_a\pi t)^{\frac{1}{2}}}\int_0^\infty a^0(z)\exp\left(\frac{-z^2}{4D_a t}\right)dz=A^0(t).$$

Les calculs sont similaires pour l'équation (4) et conduisent au même résultat en remplaçant a^0 par b^0. Les intégrales (6) et (7) sont convergentes puisque les fonctions a^0 et b^0 sont continues et bornées.

Les intégrales $A^0(t)$ et $B^0(t)$ représentent les concentrations des produits oxydé et réduit à la surface de l'électrode. L'équation de la seconde portion de la courbe de polarisabilité, $E(t)$ pour $t>t^0$ est obtenue à partir de la formule de Nernst qui exprime le potentiel de l'électrode en fonction des concentrations à sa surface

$$(8)\qquad E(t)=E^0+\frac{RT}{nF}L_n\frac{f_a A^0(t)}{f_b B^0(t)}.$$

Lorsqu'il y a dépôt d'une substance insoluble on peut encore appliquer l'équation (8) à condition de prendre pour valeur de a^0 :

$$a(x,t^0)=\nu+(C^0-\nu)\,\mathrm{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_a t_0}}.$$

Si l'électrode est complètement recouverte par le dépôt (ce qui a lieu si t^0 est suffisamment grand) on prendra 1 pour valeur de l'activité de b dans l'équation (8).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. Bonnemay et R. Pineau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1774.
(2) R. J. Labrie et V. A. Lamb, *J. Electroch. Soc.*, 106, 1959, p. 895.
(3) G. Danner et M. Rey, *Electroch. Acta*, 4, 1961, p. 274.
(4) H. Coriou, J. Dirian et J. Huré, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 479.
(5) B. Levich, *Acta physicoch. U. R. S. S.*, 17, nos 5-6, 1942, p. 257.
(6) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, 1954.
(7) P. Zuman et I. M. Kolthoff, *Progress in polarography*, Interscience, 1962.
(8) J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, 1964.
(9) G. Doetsch, *Introduction à l'utilisation pratique de la transformation de Laplace*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Physique Enseignement,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Échange entre un amalgame de zinc et une solution d'ions zincate par la méthode des radio-indicateurs.* Note (*) de Mlles **Marguerite Quintin**, **Louisiane Kervajan** et M. **Michel Collier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'échange des ions zincate en solution de potasse 6 M avec un amalgame de zinc est étudié au moyen du traceur radioactif ^{65}Zn. Les résultats obtenus permettent la détermination des paramètres cinétiques de cette réaction d'échange.

L'étude du comportement du zinc en milieu fortement alcalin a été entreprise dès 1904 par Kunschert ([1]), et cet auteur concluait à l'existence de l'équilibre suivant :

$$Zn^{++} + 4OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{--} + 2H_2O.$$

C'est en 1927 que Dietrich et Johnstone ([2]) ont déterminé la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction :

$$k = \frac{[Zn^{++}][OH^-]^4}{[ZnO_2^=]} = 10^{-16}.$$

Ensuite Bernheim ([3]) a repris l'étude des solutions de zincate et montré l'existence des deux équilibres simultanés

$$Zn^{++} + 3OH^- \rightleftharpoons ZnO_2H^- + H_2O,$$
$$ZnO_2H^- + OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^= + H_2O.$$

Mais à pH élevé, des mesures effectuées en polarographie oscillatrice avec M. Fournier ([4]) l'ont conduit à conclure que $[ZnO_2H]^-$ disparaissait totament et que seuls les ions $[ZnO_2^=]$ participaient à la décharge.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de choisir des concentrations de solutions telles que nous puissions attribuer sans équivoque l'échange aux ions zincate.

Dans toutes les expériences, la phase contenant l'isotope radioactif était l'amalgame, et nous suivions l'augmentation de la radioactivité de la solution en contact avec lui en fonction du temps.

Désignant par A cette radioactivité à l'instant t, on sait que la variation de A en fonction de t suit la loi :

$$(1) \qquad A = A_\infty(1 - e^{-kt}),$$

où A_∞ est l'activité limite de la solution à l'équilibre isotopique; $-k$, une constante caractérisant la vitesse de l'échange.

La représentation graphique $\mathrm{Log}(A_\infty - A)/A_\infty = f(t)$ donne une droite dont la pente est égale à la valeur de cette constante k.

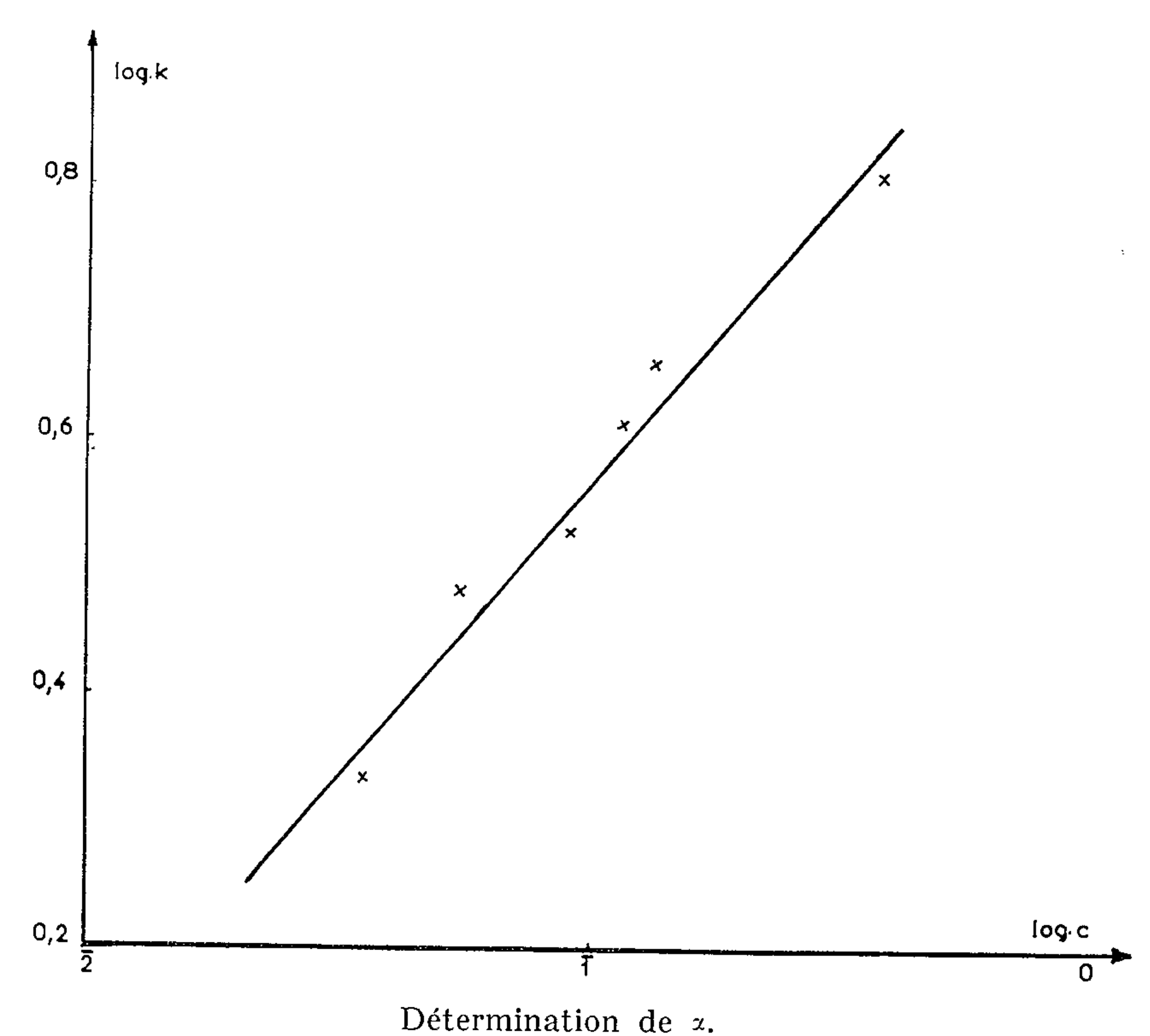
Le calcul montre en outre que le courant d'échange apparent est donné par la relation

$$(2) \qquad I_a^0 = \frac{F}{St}\,\frac{ab}{a+b}\,\mathrm{Log}\,\frac{A_\infty - A}{A_\infty},$$

où F est le faraday; S la surface de l'électrode; a le nombre total d'atomes de zinc dans l'amalgame; b le nombre total d'ions zinc dans la solution.

D'autre part, des considérations thermodynamiques conduisent à exprimer le courant d'échange apparent par la formule :

$$\text{(3)} \qquad I_a^0 = n F k_a^0 a_0^{1-\alpha} a_R^\alpha$$



Détermination de α.
C, concentration;
k, pentes des droites $\log(A_\infty - A)/A_\infty = f(t)$.

qui permet d'écrire les équations de Gerischer :

$$\text{(4)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \operatorname{Log} I_a^0}{\partial \operatorname{Log} a_0} = 1 - \alpha \\[2mm] \dfrac{\partial \operatorname{Log} I_a^0}{\partial \operatorname{Log} a_R} = \alpha, \end{cases}$$

où α est le coefficient de transfert; a_0 l'activité de la substance oxydée; a_R l'activité de la substance réduite; k_a^0 la constante de vitesse apparente de la réaction.

D'après l'équation (2), I_a^0 est proportionnel à la pente de la droite :

$$\operatorname{Log} \frac{A_\infty - A}{A_\infty} = f(t).$$

Nous pouvons donc atteindre α en écrivant :

$$\text{(5)} \qquad \frac{\partial \operatorname{Log} I_a^0}{\partial \operatorname{Log} a_0} = \frac{\partial \operatorname{Log} k}{\partial \operatorname{Log} a_0} = 1 - \alpha.$$

Les expériences ont été effectuées à la température ambiante dans une cellule réalisée suivant un modèle imaginé par Losev [5].

L'amalgame était préparé par électrolyse lente sur du mercure redistillé d'une solution de chlorure de zinc contenant l'isotope radioactif. Sa concentration, constante pour toutes les expériences, avait été fixée à 0,15 at. %.

Les solutions de zincate étaient obtenues à partir de chlorure de zinc, de potasse et d'eau bidistillée sur permanganate. Le titre exact en zincate déterminé par polarographie. Tous les produits utilisés étaient de qualité « Merck » pur pour analyse.

Amalgame et solution étaient mis en contact dans la cellule d'échange soigneusement désaérée par un courant d'argon U. Ce courant gazeux était maintenu pendant toute la durée de l'expérience. De plus, la solution était agitée par un agitateur hélicoïdal en pyrex tournant à une vitesse de 400 t/mn. Cette agitation s'est révélée nécessaire pour éliminer une influence secondaire sur le phénomène dont la vitesse aurait été imposée par la diffusion.

En réalisant des expériences identiques avec des solutions de potasse 6 M ne contenant pas de zinc, nous avons constaté que l'amalgame subissait une légère attaque. Mais, dans ces conditions expérimentales, l'importance de ce phénomène est tout à fait négligeable devant le courant d'échange. Cependant, il faut remarquer que l'intensité de cette corrosion est constante quelle que soit la concentration de l'amalgame, ce qui impose de travailler à des concentrations assez élevées pour conserver au courant d'échange une forte valeur par rapport à la perturbation apportée par cette corrosion.

Pour une telle valeur de la concentration en potasse (6 M), il est possible de considérer la force ionique de la solution comme constante, et par conséquent, le coefficient d'activité des ions zincate ne varie pas, ce qui nous permet d'admettre que les variations d'activités sont proportionnelles aux variations de concentrations.

Dans le but de déterminer α au moyen de l'équation de Gerischer nous avons réalisé huit expériences où la concentration en ions zincate varie entre 0,009 et 0,366 M.

Pour chaque expérience, la droite $\mathrm{Log}(A_\infty - A)/A_\infty = f(t)$ présente une certaine pente k et le diagramme $\mathrm{Log}\,k = f(\mathrm{Log}\,C)$ nous donne une droite dont la pente est égale à $1 - \alpha = p$. La lecture graphique nous a permis d'apprécier la valeur de p (courbe 1)

$$0,47 \leq p \leq 0,49.$$

Ce qui donne, pour le coefficient de transfert,

$$\alpha = 0,52 \pm 0,01.$$

Il est intéressant de remarquer que cette valeur coïncide bien avec celle que Gerischer [6] avait trouvée en étudiant cette cinétique de décharge par la méthode de la double impulsion ($\alpha = 0,51 \pm 0,01$).

Ces résultats, obtenus en prenant les précautions indiquées et confirmant ceux de Gerischer, permettent d'obtenir le coefficient de transfert d'une réaction d'échange dont la vitesse est déterminée par la décharge des ions zincate seuls, sans autre phénomène parasite ou intermédiaire.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) KUNSCHERT, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 41, 1904, p. 31.
(2) DIETRICH et JOHNSTONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1419.
(3) PH. BERNHEIM, *Thèse*, Paris, 1949.
(4) M. FOURNIER et PH. BERNHEIM, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 292.
(5) V. V. LOSEV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 111.
(6) H. GERISCHER, *Z. Phys. Chem.*, 202, 1953, p. 302.

(*Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle de quelques alcanes, cyclanes et chloro-1 alcanes.* Note (*) de MM. **André Deschamps**, **Pierre Baumgartner** et **Claude Roux-Guerraz**, présentée par M. Paul Pascal.

Alors que dans les alcanes l'introduction des groupements NO se fait de façon sensiblement statistique sur les carbones secondaires, la présence d'un atome de chlore dans les chloro-1 alcanes entraîne une orientation de la nitrosation vers l'autre extrémité de la chaîne, en même temps qu'une diminution sensible du rendement quantique.

La nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle des molécules hydrocarbonées saturées selon le mécanisme généralement admis :

$$NOCl \xrightarrow{h\nu} NO + Cl. \qquad \text{Initiation}$$

$$\left.\begin{array}{l} R{-}CH_2{-}R' + Cl. \rightarrow R{-}\dot{C}H{-}R' + HCl \\ R{-}\dot{C}H{-}R' + NOCl \rightarrow R{-}CH(NO){-}R' + Cl. \end{array}\right\} \quad \text{Propagation}$$

$$R{-}\dot{C}H{-}R + NO \rightarrow R{-}CH(NO){-}R' \qquad \text{Rupture}$$

$$R{-}CH(NO){-}R' \xrightarrow{HCl} R{-}C(=NOH){-}R',\ HCl \qquad \text{Isomérisation}$$

conduit à la formation de chlorhydrates de monooximes par isomérisation sous l'action de l'acide chlorhydrique présent dans le milieu des dérivés nitrosés initialement formés.

Les résultats rassemblés dans les tableaux I et II concernent la nitrosation de quelques alcanes, cyclanes et chloro-1 alcanes, étudiée sous l'angle de la répartition des groupes NO dans la chaîne, et du rendement quantique.

Le premier objectif, c'est-à-dire le dosage des oximes isomères dans les huiles de nitrosation était atteint par chromatographie en phase gazeuse et éventuellement spectrophotométrie infrarouge sur les mélanges de cétones correspondantes, obtenues par hydrolyse en milieu chlorhydrique, entraînement à la vapeur d'eau et extraction à l'éther.

Les rendements quantiques qui permettent d'évaluer la réactivité des différentes molécules vis-à-vis du chlorure de nitrosyle étaient déterminés au moyen d'un actinomètre à chlorure de nitrosyle dont le principe a fait l'objet d'une précédente Note ([1]). Pour limiter les réactions secondaires en particulier la réaction non photochimique de NOCl avec l'oxime libre

TABLEAU I.

Réactifs.	Produits.	Répartition des isomères.	Rendement quantique.
Cyclohexane	$C_6H_{10}{=}NOH$ (cycle)	–	1,5
n-butane	$CH_3{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	100	–
n-pentane	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	65	1,3
	$CH_3{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	35	
n-hexane	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	49	1,4
	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	51	
n-heptane	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	39	1,4
	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	40	
	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	21	
2.4-diméthylpentane	$CH_3{-}CH(CH_3){-}C({=}N{-}OH){-}CH(CH_3){-}CH_3$	100	1
2.2.4-triméthylpentane....	$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH(CH_3){-}CH_3$	100	1
Méthylcyclohexane.......	$CH_3{-}C_6H_9{=}NOH$ (4-méthyl) ; $C_6H_9(CH_3){=}NOH$ (3-méthyl) ; $C_6H_9(CH_3){=}NOH$ (2-méthyl)	–	1,4

conduisant à des chloronitroso géminaux,

$$2\,NOCl + R{-}C({=}N{-}OH){-}R' \rightarrow R{-}C(NO)(Cl){-}R' + 2\,NO + HCl$$

le chlorure de nitrosyle était introduit sous de faibles concentrations et le réactif préalablement saturé d'acide chlorhydrique anhydre qui élimine l'oxime du milieu réactionnel sous forme d'un chlorhydrate.

L'avancement de la réaction était déterminé par la disparition du chlorure de nitrosyle, suivie par spectrophotométrie visible après des périodes d'irradiation de 3 à 5 mn et traitement des échantillons à l'anhydride phosphorique pour éliminer le trouble dû au chlorhydrate.

Les résultats du tableau I montrent que la nitrosation des alcanes se fait de façon sensiblement statistique sur les carbones secondaires. Dans le cas du méthylcyclohexane, le dosage des isomères n'a pu être réalisé avec précision; cependant il semble qu'on ne soit pas loin aussi d'une répartition statistique.

Les carbones primaires et tertiaires ne subissent aucune attaque. Leur présence dans la molécule attaquée se manifeste cependant par une diminution du rendement quantique avec le rapport

$$\frac{\text{Nombre de carbones secondaires}}{\text{Nombre de carbones total}}$$

Les résultats relatifs à la nitrosation des chloro-1 alcanes (tableau II) révèlent un important effet d'orientation dû à l'atome de chlore, sur la fixation du groupe NO. En effet la nitrosation se localise, dans les exemples

TABLEAU II.

Réactifs.	Produits.	Répartition des isomères.	Rendement quantique.
1-Chlorobutane	$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	100	—
1-Chloropentane	$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	93	1
	$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	7	
1-Chlorohexane	$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	83,5	1,05
	$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	16,5	
1-Chloroheptane	$ClCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$	65,5	1,1
	$ClCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}N{-}OH){-}CH_2{-}CH_3$	34,5	
Monochlorocyclohexane....	Non identifiés.		

examinés, sur les deux carbones secondaires les plus éloignés du chlore. Plus la chaîne se raccourcit, plus la compétition est en faveur de la position la plus extrême. C'est ainsi que dans le cas du chloro-1 butane, seule la chloro-4 butanone 2-oxime a pu être mise en évidence, l'existence de la chloro-1 butanone-2 oxime étant cependant probable à l'état de traces.

Parallèlement pour le monochlorocyclohexane on pourrait attendre la formation de la parachlorocyclohexanone oxime puisque le carbone secondaire le plus éloigné est aussi en position γ par rapport au chlore. En fait le monochlorocyclohexane réagit très lentement en donnant des produits goudronneux non identifiés.

La désactivation due à l'atome de chlore se manifeste également par une diminution du rendement quantique par rapport aux alcanes correspondants, diminution d'autant plus importante que la chaîne se raccourcit. Cette chute du rendement quantique peut être attribuée à un effet de dilution des positions actives par les positions insensibles à l'attaque du chlorure de nitrosyle.

Les chloroheptanones ([2]), hexanones ([2]), pentanones ([3]), butanone ([4]) utilisées comme produits de référence dans les dosages chromatographiques étaient synthétisées suivant des méthodes décrites dans la littérature.

La nitrosation photochimique des chloroalcanes constitue ainsi une nouvelle voie d'accès, à diverses chlorooximes ou chlorocétones isolables par leurs dérivés cristallisés.

(*) Séance du 21 avril 1965.

([1]) P. Baumgartner, A. Deschamps et C. Roux-Guerraz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4021.

([2]) J. Wilt et J. W. Hill, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3523.

([3]) G. W. Cannon, R. C. Ellis et J. R. Leal, *Org. Synt.*, 31, 1951, p. 74.

([4]) Kanji Taniguchi, Brevet japonais n° 4512 (156).

(*Institut Français du Pétrole,*
Département de Thermodynamique et Cinétique chimique appliquées,
4, avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la configuration de l'hydroxygalégine naturelle et synthèse de son stéréoisomère.* Note (*) de M. **Martin Olomucki**, Mlle **Gisèle Desvages**, MM. **Nguyen-Van Thoai** et **Jean Roche**, Membre de l'Académie.

Une préparation améliorée de la galégine, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}C({=}NH){-}NH_2$, d'un bon rendement total, est décrite. L'hydroxygalégine,

$$HOCH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}NH{-}C({=}NH){-}NH_2,$$

a pu également être obtenue par synthèse. La comparaison de l'hydroxygalégine naturelle et synthétique a montré que les deux composés sont stéréoisomères; le produit naturel possède vraisemblablement la configuration *cis* (groupements alcoolique et guanidique rapprochés).

On connaît depuis longtemps un dérivé guanidique insaturé, la galégine (méthyl-3 butène-2 yl guanidine),

$$\begin{array}{l} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{||}{C}}{-}NH_2 \end{array}$$

isolée de *Galega officinalis* L. [(1), (2), (3)]. Plus récemment a été mise en évidence la présence, dans la même plante, d'un autre composé guanidique contenant de l'oxygène. Ce corps a été isolé et sa structure, qui est celle de l'alcool correspondant à la galégine (hydroxy-4 méthyl-3 butène-2 yl guanidine ou hydroxygalégine)

$$HOCH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{||}{C}}{-}NH_2$$

a été démontrée [(4), (5)]. Toutefois, la question de la configuration *cis* ou *trans* de ce produit n'a pas été élucidée.

A la suite de ces recherches, il nous a paru intéressant d'effectuer la synthèse de l'hydroxygalégine par voie chimique.

Nous nous sommes proposé de prendre pour point de départ le phtalylamino-1 méthyl-3 butène-2, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2N(CO)_2C_6H_4$, dont nous pensions oxyder l'un des groupements méthyle en hydroxyméthyle au moyen de l'anhydride sélénieux. L'hydrolyse du groupement phtalyle, suivie de l'amidination du groupement NH_2 ainsi libéré, fournirait alors l'hydroxygalégine.

Une méthode de synthèse semblable, mais sans oxydation, a permis à Späth et Spitzy (6) de préparer la galégine. Ces auteurs ont obtenu le phtalylamino-1 méthyl-3 butène-2 par condensation du chloroéthyl diméthylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH){-}CH_2{-}CH_2Cl$, avec la phtalimide potassée dans le xylène, puis déshydratation à 220°. Bien que le rendement global rapporté pour ces deux réactions n'ait été que de l'ordre de 10 %, nous avons au début adopté cette technique; elle s'est toutefois montrée capri-

cieuse et peu reproductible et, après un certain nombre d'essais, nous avons dû l'abandonner.

Nous étions ainsi amenés à chercher une autre méthode de préparation de ce composé. Nous avons obtenu de bons résultats en partant du bromo-1 méthyl-3 butène-2, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Br$, obtenu selon les indications de la littérature [7] par action du tribromure de phosphore sur le méthyl-3 butène-1 ol-3, $(CH_3)_2C(OH){-}CH{=}CH_2$, dans l'éther de pétrole. Nous avons fait agir sur ce bromure la phtalimide potassée au sein de la diméthylformamide; la réaction est rapide et exothermique et conduit au phtalylamino-1 méthyl-3 butène-2 avec un excellent rendement.

Le fait que ce composé soit ainsi devenu facilement accessible avait pour première conséquence de rendre intéressante la synthèse de la galégine par cette voie. En effet, l'hydrolyse barytique du groupement phtalyle donne avec un rendement presque quantitatif la diméthylallylamine, qui peut ensuite être aisément amidinée par action du sulfate de S-méthyl isothiouronium en milieu ammoniacal. Le rendement total de la synthèse à partir du bromo-1 méthyl-3 butène-2, schématisée ci-dessous, est de l'ordre de 60 %.

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2Br \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}N(CO)_2C_6H_4$$

$$\rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}NH_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}{-}NH_2$$

Nous sommes passés alors à l'oxydation du phtalylamino-1 méthyl-3 butène-2. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en soumettant ce composé à quelques heures de chauffage à 100-110° dans un mélange de deux parties d'acide acétique et d'une partie d'anhydride acétique, en présence d'une quantité équivalente d'oxyde de sélénium fraîchement préparé et sublimé. Le rendement en phtalylamino-1 méthyl-3 acétoxy-4 butène-2, $CH_3COOCH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}N(CO)_2C_6H_4$, $É_{0,1}$ 155°, a été de l'ordre de 50 %.

Analyse : $C_{15}H_{15}O_2N$, calculé %, C 65,92; H 5,53; O 23,43; N 5,13; trouvé %, C 66,1; H 5,5; O 23,7; N 5,4.

Une partie (environ le tiers) de la matière première non oxydée est récupérée dans les têtes de distillation.

L'hydrolyse barytique du produit d'oxydation a fourni l'amino-1 hydroxy-4 méthyl-3 butène-2, isolé sous forme de sulfate,

$$HOCH_2{-}(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}NH_2\,\tfrac{1}{2}SO_4H_2, \quad F\ 108\text{-}109°.$$

Analyse : $C_{10}H_{24}O_6N_2S$, calculé %, C 39,99; H 8,05; O 31,96; N 9,33; S 10,67; trouvé %, C 39,7; H 8,2; O 31,9; N 8,9; S 10,5.

Ce dernier composé a été transformé en dérivé guanidique par action du sulfate de S-méthyl isothiouronium en solution ammoniacale.

Une comparaison en chromatographie sur papier du produit obtenu avec l'hydroxygalégine naturelle nous a permis de constater que nous étions en présence d'un mélange ne contenant que de très petites quantités de corps naturel, et composé presque exclusivement d'un autre produit, d'un R_f légèrement inférieur et donnant avec le réactif de Sakaguchi une tache rose violacée (l'hydroxygalégine naturelle donne avec le même réactif une teinte rose jaunâtre).

Le nouveau dérivé guanidique a pu être isolé à l'état pur sous forme de trois sels : *sulfate* neutre, F 243°; *chlorhydrate*, F 132-133° (chlorhydrate de l'hydroxygalégine naturelle, F 133-134°; dépression du point de fusion pour le mélange) et *flavianate*, F 196° (flavianate du produit naturel, F 174°). L'analyse élémentaire de ces composés nous a permis de constater que le produit que nous avons obtenu était un isomère de l'hydroxygalégine naturelle :

Sulfate : $C_{12}H_{28}O_6N_6S$, calculé %, C 37,49; H 7,34; O 24,97; N 21,86; S 8,34; trouvé %, C 37,4; H 7,7; O 24,7; N 21,8; S 8,5.

Chlorhydrate : $C_6H_{14}ON_3Cl$, calculé %, C 40,11; H 7,85; O 8,91; N 23,39; Cl 19,74; trouvé %, C 40,1; H 8,0; O 9,0; N 23,3; Cl 19,7.

Flavianate : $C_{16}H_{19}O_9N_5S$, calculé %, C 42,01; H 4,19; O 31,48; N 15,31; S 7,01; trouvé %, C 42,0; H 4,5; O 31,6; N 15,1; S 6,9.

En présence de platine-Adams, le chlorhydrate du produit synthétique absorbe quantitativement une molécule d'hydrogène à la température et pression ordinaires. Nous avons isolé le produit saturé sous forme de flavianate, F 176°. Une hydrogénation semblable du chlorhydrate de l'hydroxygalégine naturelle nous a conduits à un flavianate d'un point de fusion identique, non abaissé pour le mélange. La chromatographie sur papier a également permis de confirmer l'identité des composés saturés.

La dégradation permanganique du nouveau dérivé guanidique nous a donné, d'une part, la glycocyamine, $H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-COOH$ et, d'autre part, l'acide pyruvique, $CH_3-CO-COOH$, c'est-à-dire les mêmes produits que ceux qu'on obtient par dégradation de l'hydroxygalégine naturelle ([5]).

A la suite de ces constatations il devenait évident que la synthèse décrite ci-dessus, dont nous rappelons le schéma :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-N(CO)_2C_6H_4 \rightarrow CH_3COOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-N(CO)_2C_6H_4$$

$$\rightarrow HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-NH_2\,\tfrac{1}{2}\,SO_4H_2 \rightarrow HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-NH-\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}-NH_2$$

nous a conduit à l'hydroxygalégine stéréoisomère du corps naturel.

La spectrographie RMN des deux produits [8] a permis de confirmer cette hypothèse. Les spectres des chlorhydrates, enregistrés sur un appareil Varian H-100 en solution dans D_2O, ont donné les paramètres suivants :

Hydroxygalégine naturelle :

CH_3, $\delta = 2,12$: $J_{CH_3/CH_2N} \sim 1,5$ c/s; $J_{CH_3/CH_2O} < 0,5$ c/s;
CH_2N, $\delta = 4,15$: $J_{CH_2N/=C-H} = 7,5$ c/s;
CH_2O, $\delta = 4,42$: $J_{CH_2O/=C-H} < 0,5$ c/s; $J_{CH_2O/CH_2N} < 0,5$ c/s;
$=C-H$, $\delta = 5,72$: $J_{=C-H/CH_3} \sim 1,5$ c/s.

Hydroxygalégine synthétique :

CH_3, $\delta = 2,00$: $J_{CH_3/CH_2N} < 0,4$ c/s; $J_{CH_3/CH_2O} \sim 0,2-0,5$ c/s;
CH_2N, $\delta = 4,15$: $J_{CH_2N/=C-H} = 7,0$ c/s;
CH_2O, $\delta = 4,30$: $J_{CH_3O/=C-H} \sim 1,5$ c/s; $J_{CH_2O/CH_2N} \sim 1,5$ c/s;
$=C-H$, $\delta = 5,78$: $J_{=C-H/CH_3} \sim 1,5$ c/s.

Ces indications, et en particulier le fait que les couplages homoallyliques CH_2N/CH_2O et CH_2N/CH_3 soient, respectivement, de 1,5 et $< 0,4$ c/s dans le composé synthétique, tandis que dans le produit naturel ces valeurs sont inversées, laissent supposer que ce dernier possède la structure *cis* (groupements alcoolique et guanidique rapprochés) et le composé synthétique la configuration *trans*.

Nous avons obtenu des résultats semblables à ceux exposés plus haut en soumettant à l'oxydation sélénieuse la galégine elle-même. Le produit oxydé a été ensuite hydrolysé par la baryte pour saponifier l'acétate obtenu, ce qui a entraîné en même temps le départ du groupement amidiné. Après un traitement par du S-méthyl isothiouronium, une analyse par la chromatographie sur papier a montré qu'il s'est formé là aussi presque exclusivement l'isomère non naturel de l'hydroxygalégine.

Il est possible que l'empêchement stérique joue un rôle dans la synthèse de l'hydroxygalégine, l'oxydation portant sur le méthyle le moins encombré.

Des essais en vue d'obtenir l'isomère naturel de l'hydroxygalégine sont en cours. Nous étudions également les possibilités d'utilisation biologique de l'isomère synthétique.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) G. Tanret, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1182 et 1426; *Bull. Soc. Chim.*, (4), 15, 1914, p. 613.
(2) G. Barger et F. D. White, *Biochem. J.*, 17, 1923, p. 827.
(3) E. Späth et S. Prokopp, *Ber.*, 57, 1924, p. 474.
(4) K. Pufahl et K. Schreiber, *Experientia*, 17, 1961, p. 302.
(5) N. v. Thoai et G. Desvages, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 45, 1963, p. 413.
(6) E. Späth et W. Spitzy, *Ber.*, 58, 1925, p. 2273.
(7) H. L. Simon, A. Kaufmann et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1133.
(8) M. A. Melera de la Varian AG à Zürich, a bien voulu se charger de l'étude spectrale RMN de ces produits.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France,* 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'utilisation comme nouvel échangeur d'électron du couple d'oxydoréduction* W^{VI}—W^{V} *introduit dans un échangeur d'anion di-éthyl-amino-éther sous forme silicotungstate.* Note (*) de Mlle **Berthe Charreton**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le composé produit par action de l'acide silicotungstique sur l'échangeur d'anion di-éthyl-amino-éther (D. E. A. E. Sephadex) peut passer de sa forme oxydée où les douze atomes de tungstène sont hexavalents à la forme réduite où quatre atomes de tungstène sur les douze sont réduits à la valence 5. Ce composé insoluble se comporte en milieu acide comme un échangeur d'électron de pouvoir réducteur compris entre ceux des sels titaneux et chromeux.

L'échangeur d'anion di-éthyl-amino-éther (D. E. A. E. Sephadex) peut fixer des substances de poids moléculaire élevé. Sa capacité pour l'anion silicotungstique est le quart de celle déterminée pour les anions Cl^- ou OH^-, ce qui correspond bien au tétra-acide silicotungstique.

La saturation de l'échangeur par l'hétéropolyanion n'est obtenue qu'au bout de 8 jours de contact de l'acide silicotungstique en excès avec l'échangeur, sous forme Cl ou OH, maintenu en suspension dans la solution acide par agitation.

De même que l'acide silicotungstique en solution peut, sans dissociation de la molécule, être réduit par passage à la valence 5 de 4 des 12 atomes de W^{VI}, le tiers des atomes de W^{VI} de l'échangeur sous forme silicotungstate peut aussi être réduit à l'état pentavalent.

Pour simplifier les notations, nous appelons respectivement SW_3^{VI} et $S_xW_2^{VI}W^{V}$ les formes oxydée et réduite du silicotungstate de D. E. A. E. Sephadex n'indiquant dans ces formules que le couple d'oxydoréduction W^{VI}-W^{V} et le support S = D. E. A. E. Sephadex. Dans le premier cas, étant donné la quadrivalence de l'anion silicotungstique, nous devons bien avoir 4 S pour 12 W et dans le deuxième cas nous ne précisons pas pour le moment la valeur de x qui est très probablement supérieure à 1.

Le produit réduit $S_xW_2^{VI}W^{V}$ peut présenter un grand intérêt, car se réoxydant très facilement, il se comporte comme un réducteur énergique. D'autre part SW_3^{VI} et $S_xW_2^{VI}W^{V}$ qui constituent en réalité des échangeurs d'ion redox sont très insolubles en milieu acide ou neutre et à condition : 1° de ne pas dépasser une acidité 0,5 N pour ne pas abîmer le support S; 2° de ne pas utiliser un milieu alcalin qui dissocie les hétéropolyanions, ils peuvent se comporter comme de véritables échangeurs d'électron [1] puisque la capacité redox reste constante, les hétéropolyanions ne s'échangeant pratiquement pas avec les anions simples qui ont moins d'affinité pour l'échangeur.

La capacité redox correspond à quatre électrons par molécule d'acide silicotungstique fixée sur l'échangeur mais deux de ces électrons ont sûrement un pouvoir réducteur plus élevé que les deux autres comme

on peut le prévoir d'après les différents stades de réduction électrolytique de l'acide silicotungstique (travaux en cours au laboratoire).

Nous indiquons d'abord les modes opératoires de la préparation de SW_3^{VI} et de sa réduction en $S_xW_2^{VI}W^V$. Nous précisons ensuite les méthodes de mesure de la capacité réductrice de $S_xW_2^{VI}W^V$ et nous terminons par différents exemples de réduction : anions, cations, molécules minérales ou organiques.

1. *Préparation de* SW_3^{VI}. — Nous avons utilisé le D. E. A. E. Sephadex A 25 gros livré sous forme Cl. Nous avons préparé la forme OH que nous avons traitée ensuite dans les mêmes conditions, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide silicotungstique, ce qui nous a permis de vérifier la quadrivalence de l'hétéropolyanion.

Mais nous avons constaté que pour préparer SW_3^{VI} on peut utiliser le produit Sephadex tel qu'il est livré sans lui faire subir d'échanges préalables ni même l'hydrater. Il suffit de le mettre tel quel dans une solution d'acide silicotungstique contenant une quantité d'acide en excès par rapport à la capacité indiquée en milliéquivalents par gramme. Il n'est pas nécessaire de rechercher la saturation de l'échangeur car celui-ci ne peut fixer qu'une quantité moindre de forme réduite et par conséquent il y aura une perte d'hétéropolyacide réduit lors de la première réduction.

2. *Réduction de* SW_3^{VI} *en* $S_xW_2^{VI}W^V$. — Le produit SW_3^{VI} est mis en suspension dans de l'acide sulfurique 0,1 N dans une colonne de verre. On le traite par une solution de sulfate chromeux 0,1 M en chrome et 0,5 N en acide sulfurique et l'on observe la réduction, le solide blanc SW_3^{VI} devenant graduellement bleu à mesure que la solution chromeuse descend dans la colonne. Lorsque la colonne est complètement bleue, on la rince par H_2SO_4, 0,1 N jusqu'à ce que l'éluat soit incolore. Ce premier rinçage est long et diminue beaucoup la quantité de tungstène retenue par l'échangeur et par conséquent la capacité réductrice, mais celle-ci se modifie assez peu lors des opérations ultérieures, ce qui montre bien qu'il n'y a plus que de très faibles pertes d'hétéropolyanion.

On peut aussi utiliser un mode de réduction par électrolyse. Il suffit de mettre le solide blanc SW_3^{VI} dans un vase pour électrolyse comportant un bon dispositif d'agitation et un barbotage d'azote, avec comme électrolyte de l'alun de chrome en milieu sulfurique 0,1 N et une cathode de plomb, l'anode de graphite étant dans un compartiment séparé, vase poreux contenant H_2SO_4, 0,1 N. Avec une intensité de 0,5 à 1 A, la surface de la cathode étant d'environ 1 dm^2, nous avons obtenu la réduction désirée.

3. *Détermination de la capacité réductrice de* $S_xW_2^{VI}W^V$. — Pour mesurer la capacité réductrice de $S_xW_2^{VI}W^V$ on peut utiliser la réduction Fe^{III}-Fe^{II}. Il suffit de doser le fer ferreux formé lors de l'écoulement lent d'une solution ferrique en milieu H_2SO_4, 0,1 N sur la colonne qui doit reprendre

la couleur blanche de la forme oxydée. On peut aussi introduire le réactif solide bleu dans la solution ferrique et doser l'ion ferreux formé. Il est nécessaire de prendre des précautions contre la réoxydation très rapide par l'oxygène de l'air.

4. *Exemples de réduction.* — Tous les essais de réduction ont été faits sur colonnes de $S_x W_2^{VI} W^V$ baignant dans une solution acide, généralement H_2SO_4, 0,1 ou 0,5 N, surmontée d'une couche d'huile de vaseline pour empêcher le haut de la colonne de se réoxyder au contact de l'air.

L'échantillon à réduire est introduit, dissous dans le même milieu acide, au sommet de la colonne et l'écoulement est réglé très lentement, environ 0,25 ml/mn pour une colonne de 1 cm^2 de section, si l'on veut obtenir la réduction quantitative de solution de concentration 0,1 N.

La quantité d'échantillon, mesurée en équivalent redox, doit être inférieure à la moitié de la capacité de l'échangeur, car dans certains cas, molécules organiques citées ci-dessous, l'échantillon ne réoxyde que 2 des 4 W^V. Les essais ont été faits sur 1 méquiv avec des colonnes d'environ 3 méquiv.

Nous avons obtenu les réductions suivantes :

a. Fe^{+++}/Fe^{++}, Cu^{++}/Cu, nitroéthane (6 *e*), acide leuconique ([2]) (6 *e*), acide croconique ([3]) (4 *e*) en milieu H_2SO_4, 0,1 N;

b. TiO^{++}/Ti^{+++}, BrO_3^-/Br^-, ClO_3^-/Cl^-, AsO_4H_3/AsO_2H, $Cr_2O_7^=/Cr^{+++}$ en milieu H_2SO_4, 0,5 N.

Des essais de réduction de benzaldoxime et de l'anion perchlorate ont échoué.

D'autre part, $S_x W_2^{VI} W^V$ peut être utilisé à la désoxygénation de solutions légèrement acides. Nous l'avons vérifié par dosage polarographique de l'oxygène ou par dosage volumétrique suivant la méthode de Winkler pour des solutions d'acide chlorhydrique 10^{-3} M ou de chlorure de potassium 0,05 M en milieu acide HCl, 0,05 M.

On peut signaler aussi que les solutions chromiques, obtenues par l'oxydation de Cr^{++} ou par la réduction de $Cr_2O_7^{--}$ en utilisant l'échangeur respectivement sous les formes oxydée ou réduite, ont la couleur violette des sels de chrome hexahydrine au lieu de la couleur verte habituelle dans ces deux cas. C. E. Castro et R. D. Stephens ([4]) font remarquer un résultat analogue pour la réduction homogène des composés acétyléniques par du sulfate chromeux.

En conclusion, le silicotungstate de D. E. A. E. Sephadex se comporte comme un véritable échangeur d'électron, les pertes de l'hétéropolyanion restant très faibles pour un grand nombre d'essais. Le pouvoir réducteur est élevé puisque la réduction de l'acide croconique et des sels de titane tétravalent est possible. La régénération de la forme réduite est facile en utilisant une solution chromeuse.

Outre ce dernier avantage, l'intérêt évident de l'échangeur d'électron insoluble est de n'introduire aucun élément nouveau dans la solution à réduire. Le réactif solide est aisément séparé de la solution après la réaction et la solution obtenue ne diffère de son état initial que par le degré d'oxydation et éventuellement le pH si les ions H^+ interviennent dans la réaction et que le milieu ne soit pas tamponné. Une autre utilisation intéressante peut être d'empêcher l'auto-oxydation d'une solution comme l'a montré Egil Jellum [5] avec un échangeur d'électron G Sephadex SH.

Le fait de pouvoir fixer très fortement des hétéropolyanions sur l'échangeur d'anion D. E. A. E. Sephadex doit permettre la préparation de nouveaux échangeurs d'électron de pouvoir réducteur plus ou moins élevé suivant le choix de l'hétéropolyacide à base de tungstène ou de molybdène par exemple.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) HELFFERICH, *Ion Exchange*, 1962, p. 551.
(2) M. FLEURY et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 211.
(3) F. ARCAMONE, C. PRÉVOST et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 891.
(4) C. E. CASTRO et R. D. STEPHENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1964, p. 4358.
(5) EGIL JELLUM, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1887.

(Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Une série de composés fluorés de type bronze :* $K_xFe^{3+}_{(1-x)}Fe^{2+}_xF_3$. Note (*) de M. **Robert de Pape**, présentée par M. Paul Pascal.

L'auteur étudie une série de bronzes de type inédit de formule K_xFeF_3 caractérisés par la présence de fluor et de fer simultanément à l'état divalent et trivalent. Cette série comporte trois phases dans lesquelles le fer possède la coordinence 6, le potassium s'insérant dans les sites disponibles. Un parallélisme étroit a été établi avec les bronzes oxygénés K_xWO_3 et Na_xWO_3.

Plusieurs auteurs ont préparé et étudié des composés oxygénés de formule M_xWO_3, dans lesquels le tungstène possède simultanément les degrés d'oxydation 5 et 6, M étant un élément d'insertion monovalent. On a pris l'habitude de les appeler « bronzes de tungstène » en raison de leur similitude d'apparence avec les alliages étain-cuivre. Plus récemment des séries de « bronzes de vanadium » $M_xV_2O_5$, dans lequels le vanadium figure aux valences 4 et 5, ont été étudiées par P. Hagenmuller et coll. [(1), (2)]. Toutes ces familles de bronzes, et d'autres encore à base par exemple de molybdène, sont caractérisées par la présence d'oxygène; jusqu'ici aucune phase fluorée de type bronze n'avait jamais été mise en évidence.

Ce travail porte sur une série de composés K_xFeF_3 ($0 < x < 1$) dans lesquels le fer se trouve simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 3, l'introduction de chaque ion K^+ étant compensée par la réduction d'un ion Fe^{3+} en Fe^{2+}.

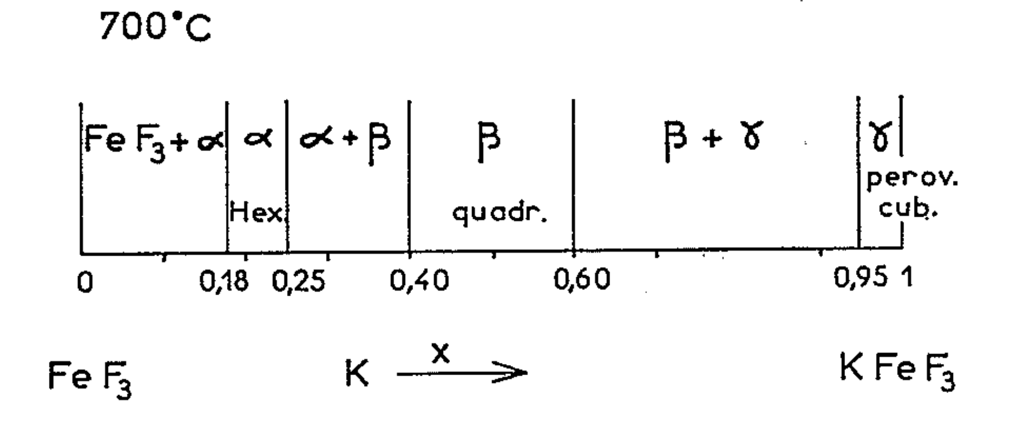
Les divers composés obtenus ont été préparés à 700°C par action de FeF_3 sur $KFeF_3$ en proportions voulues. FeF_3 résultait de l'action à 200°C de HF sur $FeCl_3$, $KFeF_3$ était préparé par synthèse à 700°C à partir de KF et de FeF_2.

FeF_3 présente une structure ReO_3 légèrement déformée de symétrie rhomboédrique ($a = 3,734$ Å, $\alpha = 88°,22$) (3). $KFeF_3$ cristallise suivant le type perovskite idéal ($a = 4,117$ Å) (4). Dans les deux structures les atomes de fer et de fluor constituent un squelette tridimensionnel formé d'octaèdres FeF_6 de sommets communs; dans $KFeF_3$ le potassium occupe la totalité des sites de coordinence 12 vacants dans FeF_3.

L'étude de la série K_xFeF_3 pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1 a permis de mettre en évidence l'existence de trois phases : une phase α hexagonale pour $0,18 \leq x \leq 0,25$, une phase β quadratique pour $0,40 \leq x \leq 0,60$, une phase γ de même structure que $KFeF_3$ pour $0,95 \leq x < 1$.

Nous obtenons des domaines biphasés pour $0 < x < 0,18$ ($FeF_3 + \alpha$); $0,25 < x < 0,40$ ($\alpha + \beta$); $0,60 < x < 0,95$ ($\beta + \gamma$) (*figure*).

1° *Phase hexagonale* α. — Les paramètres de la phase α ne varient pas dans son domaine d'homogénéité. Sa structure est voisine de celle du



bronze $K_{0,27}WO_3$ décrite par A. Magneli ([5]). Le tableau suivant montre la proximité des paramètres obtenus; dans les deux cas la densité implique six motifs par maille.

	a (Å).	c (Å).	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	n.
$K_{0,25}FeF_3$..	7,385 ± 0,005	7,510 ± 0,007	3,43 ± 0,01	3,445 ± 0,01	5,97 ± 0,04
$K_{0,27}WO_3$..	7,40	7,56	6,70	6,82	5,9

La température de fusion de α a été déterminée par A. T. D. pour la composition $K_{0,25}FeF_3$; elle est égale à 950 ± 10°C.

2° *Phase quadratique* β. — Le domaine d'existence de la phase β est relativement large. Des monocristaux ont été préparés par fusion suivie de refroidissement lent; ils se présentent sous forme d'aiguilles prismatiques à base octogonale, clivables perpendiculairement à l'axe de croissance c.

Les paramètres obtenus sont voisins de ceux déterminés par Magneli sur le bronze quadratique K_xWO_3 ([6]) ainsi que l'indique le tableau suivant :

	a (Å).	c (Å).	d.	n.
$K_{0,40}FeF_3$.......	12,52 ± 0,01	3,884 ± 0,004	-	-
$K_{0,50}FeF_3$.......	12,60 ± 0,01	3,936 ± 0,004	3,49 ± 0,02	9,90 ± 0,16
$K_{0,60}FeF_3$.......	12,73 ± 0,01	3,996 ± 0,004	-	-
$K_{0,475}WO_3$......	12,29	3,83	7,10	9,90
$K_{0,57}WO_3$	12,32	3,84	-	-

L'ensemble des valeurs obtenues pour $0,40 \leq x \leq 0,60$ montre que la variation des paramètres a et c satisfait à la loi de Végard.

L'examen des extinctions systématiques relevées sur les rétigrammes montre que la seule règle d'existence est $k = 2n$ pour les plans ($0kl$). La phase β est donc isotype du bronze quadratique K_xWO_3 pour lequel le groupe d'espace retenu est D_{4h}^5-P4/mbm.

La mesure de la densité indique que le nombre de motifs K_xFeF_3 ou K_xWO_3 par maille est égal à 10. Le nombre maximal possible d'atomes de potassium prévu par Magneli pour K_xWO_3 quadratique est égal à 6 par maille; cette remarque montre que la limite supérieure $x = 0,60$ obtenue

pour $K_xFeF_3\beta$ est imposée par la structure observée, puisqu'elle correspond à l'occupation de tous les sites de potassium.

Pour deux atomes de potassium sur 6 la coordinence est 12, pour les quatre autres, elle est égale à 15.

La température de fusion de β, pour $K_{0,50}FeF_3$, est 785 ± 10°C.

3° *Phase cubique perovskite* γ. — La phase γ, dont le domaine d'existence est très étroit, est caractérisée par l'existence de lacunes de potassium dans le réseau $KFeF_3$, chaque lacune correspondant au remplacement d'un ion Fe^{2+} par un ion Fe^{3+}. Cette substitution entraîne une légère

TABLEAU I.

$K_{0,25}FeF_3\alpha$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k i l.	$I_{mes.}$
6,40	6,396	1 0 $\bar{1}$ 0	36
3,758	3,755	0 0 0 2	41
3,692	3,693	1 1 $\bar{2}$ 0	10
3,241	3,238	1 0 $\bar{1}$ 2	100
à 3,197	3,198	2 0 $\bar{2}$ 0	
2,631	2,633	1 1 $\bar{2}$ 2	14
2,43	2,435	2 0 $\bar{2}$ 2	8
	2,417	3 1 $\bar{3}$ 0	
2,332	2,331	1 0 $\bar{1}$ 3	7
2,306	2,301	2 1 $\bar{3}$ 1	7
2,130	2,132	3 0 $\bar{3}$ 0	6
2,073	2,072	1 1 $\bar{2}$ 3	3
1,878	1,878	0 0 0 4	12
1.85	1,854	3 0 $\bar{3}$ 2	38
	1,846	2 2 $\bar{4}$ 0	
1,800	1,801	1 0 $\bar{1}$ 4	5
1,775	1,774	3 1 $\bar{4}$ 0	5
1,674	1,674	1 1 $\bar{2}$ 4	3
1,659	1,657	2 2 $\bar{4}$ 2	15
1,620	1,619	2 0 $\bar{2}$ 4	23
1,605	1,604	3 1 $\bar{4}$ 2	10
1.599	1,599	4 0 $\bar{4}$ 0	10
1,470	1,471	4 0 $\bar{4}$ 2	12
1,408	1,409	3 0 $\bar{3}$ 4	2
1,369	1,372	4 1 $\bar{5}$ 1	6
1,362	1,367	3 2 $\bar{5}$ 2	3
1,316	1,316	2 2 $\bar{4}$ 4	13
1,306	1,308	4 1 $\bar{5}$ 2	4
1,290	1,289	3 1 $\bar{4}$ 4	2
1,278	1,279	5 0 $\bar{5}$ 0	3
1,218	1,217	4 0 $\bar{4}$ 4	16
	1,219	4 1 $\bar{5}$ 3	
1,167	1,169	3 3 $\bar{6}$ 2	6
1,154	1,151	3 2 $\bar{5}$ 4	6
1,148	1,149	5 1 $\bar{6}$ 0	5

$K_{0,60}FeF_3\beta$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	$I_{mes.}$
8.89	9,02	1 1 0	2
6,38	6,36	2 0 0	10
5,70	5,693	2 1 0	10
4,01	4,026	3 1 0	95
	3,996	0 0 1	
3,54	3,531	3 2 0	69
3,273	3,271	2 1 1	54
3,184	3,183	4 0 0	11
3,086	3,087	4 1 0	77
2,999	3,000	3 3 0	29
	2,998	2 2 1	
2,840	2,847	4 2 0	100
	2,836	3 1 1	
2.647	2,646	3 2 1	17
2,363	2.364	5 2 0	12
2,317	2,318	4 2 1	6
2,185	2,183	5 3 0	23
2,017	2,013	6 2 0	10
1,998	1,998	0 0 2	80
1,897	1,898	6 3 0	35
1,797	1,800	5 5 0	70
		7 1 0	
1,780	1,780	4 5 1	15
1,738	1,739	3 2 2	15
1,715	1,714	6 3 1	10
1,676	1,677	4 1 2	23
1,638	1,641	7 1 1	45
		5 5 1	
	1,635	4 2 2	
1,497	1,500	6 6 0	5
1,471	1,474	5 3 2	5
1,412	1,418	6 2 2	15

diminution du paramètre de la maille cubique qui passe de 4,117 Å pour $KFeF_3$ à 4,113 Å pour la phase limite $K_{0,95}FeF_3$.

La phase γ est à rapprocher du bronze cubique Na_xWO_3 qui possède également une structure perovskite lacunaire en métal alcalin (7). Aucune phase cubique perovskite ne semble avoir été mise en évidence pour les composés K_xWO_3 qui n'ont pu être préparés pour des valeurs de x proches de 1.

Le tableau I donne les distances réticulaires mesurées sur les spectres de poudre et celles calculées à partir des indexations proposées pour la phase α (composition $K_{0,25}FeF_3$) et la phase β (composition $K_{0,50}FeF_3$); les intensités correspondantes sont données à 10 % près.

Dans les trois phases mises en évidence dans la série K_xFeF_3 le fer, que son degré d'oxydation soit 2 ou 3, possède un environnement octaédrique. Les atomes de potassium s'insèrent dans les sites disponibles dont la coordinence est au moins égale à 12, sites qui constituent des « tunnels » parallèles. Un parallélisme étroit se manifeste entre les structures des trois phases et celles de certains bronzes oxygénés K_xWO_3 et Na_xWO_3. Si les bronzes fluorés de fer rappellent par certaines de leurs propriétés les bronzes oxygénés du tungstène (bas points de fusion, volatilité, opacité), ils en diffèrent toutefois par une plus grande réactivité chimique et une résistivité élevée, au moins égale à 10^{10} Ω.cm.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) P. Hagenmuller et A. Lesaicherre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 170.

(2) *Sur les bronzes de vanadium de formule* $M_xV_2O_5$ (*Colloque International sur les composés oxygénés des éléments de transition*, Bordeaux, 1964); A. Hardy, J. Galy, A. Casalot et M. Pouchard, *Bull. Soc. Chim.*, avril 1965, p. 198.

(3) M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock et G. J. Westland, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 63.

(4) K. Knox, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 583.

(5) A. Magneli, *Acta chem. scand.*, 7, 1953, p. 315.

(6) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, n° 24, 1949, p. 213.

(7) G. Hagg, *Z. physik. Chem.*, 29 B, 1935, p. 192.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des chlorures basiques de cuivre en solution aqueuse à l'ébullition.* Note de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Michel Goreaud**, présentée par M. Paul Pascal.

De nombreux chlorures basiques cuivriques ont été décrits dont l'existence demeure incertaine ([1]) à l'exception de $CuOHCl$ et de l'atacamite $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$. Nous avons essayé de les faire apparaître systématiquement par réaction de l'oxyde cuivrique sur les solutions de chlorure neutre de concentrations variées, d'établir leurs formules suivant la méthode des ensembles et de les caractériser par des röntgénogrammes.

L'oxyde a été introduit dans les solutions de chlorure cuivrique, contenues dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, et portées à l'ébullition. La concentration des solutions a varié de 0,02 à 3,3 moles de sel neutre pour 1000 g de solution et, corrélativement, la température de 100 à 118°C. La quantité d'oxyde mise en œuvre s'est élevée en moyenne à 25 g pour 1000 g de solution; elle a été abaissée à 5 g pour 1000 g dans le cas des solutions très diluées afin d'éviter l'emploi de trop grands volumes de liquide.

La réaction est pratiquement instantanée. L'ébullition a toutefois été maintenue pendant 24 h, sauf dans le cas des solutions de concentration inférieure à 0,35 mole pour 1000 g pour lesquelles le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre excède 24 h.

Les prélèvements ont été réalisés à chaud, aussi rapidement que possible, afin de déterminer la composition des phases solides et liquides par la méthode des restes. Après centrifugation, cinq prises d'essai d'environ 2 à 10 g ont été effectuées, la première de liqueur mère, trois de mélanges variés de liqueur mère et de solide, et la dernière de solide pressé entre papiers-filtres; elles ont été dissoutes par 15 ml d'acide sulfurique à 10 %, à la température ambiante. La teneur en cuivre a été déterminée par électrolyse en milieu sulfurique à 2 %, le dépôt de cuivre métallique étant réalisé sur électrodes de platine, sous une intensité de 0,3 à 0,5 A et une tension de 3 V. Le chlore a été dosé sous forme de chlorure d'argent. La teneur en eau a été évaluée par différence.

Les résultats obtenus ont permis de tracer les droites reproduites dans la figure en prenant comme coordonnées les teneurs en chlore et en cuivre pour 1000 g de prise d'essai.

Les droites de restes concourent respectivement en cinq points dont les coordonnées et leurs rapports sont les suivants :

		I *a*.	II.	III.	IV.	V.
Cu ‰ trouvé		9,30	9,10	9,20	9,30	9,35
Cl ‰ trouvé		5,06	4,86	4,80	4,74	4,68
Cu/Cl	trouvé	1,837	1,872	1,916	1,962	1,998
	théorique	1,833	1,875	1,916	1,958	2,000
H_2O/Cl	trouvé	1,332	1,631	1,577	1,525	1,498
	théorique	1,333	1,625	1,583	1,541	1,500

Les rapports théoriques correspondent aux formules :

(I *a*) $3\,CuCl_2,\ 8\,Cu(OH)_2$ ou $Cu_{44}(OH)_{64}Cl_{24}$

(II) $4\,CuCl_2,\ 11\,Cu(OH)_2,\ 2\,H_2O$ ou $Cu_{45}(OH)_{66}Cl_{24}(H_2O)_6$

(III) $6\,CuCl_2,\ 17\,Cu(OH)_2,\ 2\,H_2O$ ou $Cu_{46}(OH)_{68}Cl_{24}(H_2O)_4$

(IV) $12\,CuCl_2,\ 35\,Cu(OH)_2,\ 2\,H_2O$ ou $Cu_{47}(OH)_{70}Cl_{24}(H_2O)_2$

(V) $CuCl_2,\ 3\,Cu(OH)_2$ ou $Cu_{48}(OH)_{72}Cl_{24}$

L'étendue des zones de formation relatives à chacune de ces phases solides est très variable : la zone de stabilité du composé le moins basique, soit (I *a*), s'étend depuis la saturation jusqu'à une teneur en chlorure neutre de 2,60 moles pour 1000 g de solution, le sel (II) se forme au sein des solutions dont la concentration peut varier de 2,60 à 2,45 moles, alors que le sel (III) possède une zone de formation très étendue, de 2,45 à 0,85 mole. Les chlorures basiques (IV) et (V) se forment respectivement de 0,85 à 0,65 et de 0,65 à 0,35 mole pour 1000 g.

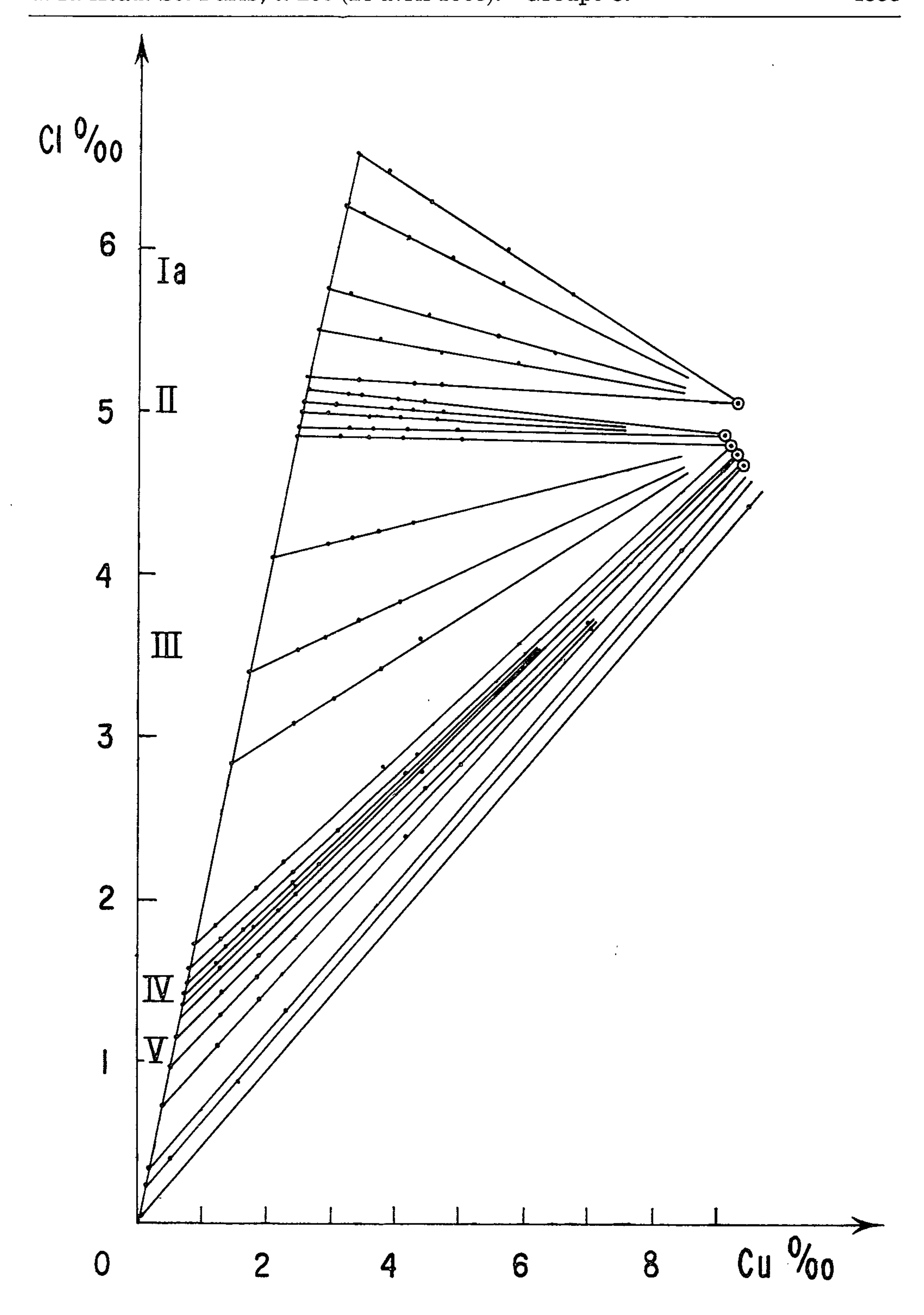
Les droites de restes obtenues pour des concentrations de liqueurs mères inférieures à 0,35 mole sont parallèles. Elles correspondent à des composés non définis, du type solution solide.

A l'exception du sel V qui peut être lavé à l'alcool, la composition des phases solides est altérée par l'eau, l'acétone et l'alcool.

Nous verrons ultérieurement que les röntgénogrammes de ces composés peuvent évoluer plus ou moins rapidement par refroidissement en présence de leur liqueur mère. Les échantillons solides pressés entre papiers-filtres ont été immédiatement soumis aux rayons X selon une durée d'exposition compatible avec leur stabilité.

Les spectres de diffraction ont été obtenus par transmission à l'aide du rayonnement K_α du cuivre isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz. La position et l'intensité des raies ont été déterminées par enregistrement graphique à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller relié à un circuit intégrateur.

Les diagrammes obtenus présentent une grande ressemblance et paraissent indiquer *a priori* un isomorphisme entre les cinq composés basiques, une atacamite artificielle dont le diagramme a été donné par Feitknecht et Maget [2], et le sel $MgCl_2$, $3\,Mg(OH)_2$ [3]. Toutefois, des différences se marquent dans la localisation des raies et leurs intensités.



A titre d'exemple, nous donnons pour le sel $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$, les équidistances en angströms et les intensités correspondantes, évaluées relativement à celle de la raie la plus forte, arbitrairement fixée à 100 unités :

5,498 (100); 5,063 (10); 4,810* (5); 4,716* (20); 4,551 (5); 3,437* (10); 3,432 (10); 3,419* (10); 2,904 (30); 2,848 (15); 2,782 (90); 2,773 (90); 2,767* (90); 2,350* (15); 2,272 (80); 2,267 (80); 2,210 (5); 2,204* (5); 2,054 (5); 2,046 (5); 2,039 (10); 2,036 (10); 1,902 (10); 1,824 (25); 1,821 (25); 1,816 (25); 1,748 (5); 1,742 (5); 1,711 (30); 1,710* (30); 1,709* (30); 1,631 (5); 1,491 (10); 1,424 (5); 1,383 (5); 1,372 (5).

Ces équidistances, pas plus que celles des quatre autres composés basiques ne coïncident avec celles qui peuvent être calculées d'après les données cristallographiques d'Oswald et Feitknecht [4], de Frondel [5], d'Aebi [6] relatives à l'atacamite et la paratacamite.

Si l'on adoptait le point de vue de Feitknecht, à savoir que le diagramme du sel $CuCl_2, 3Cu(OH)_2$ correspondrait à un mélange de paratacamite rhomboédrique et d'atacamite orthorhombique, on trouverait d'après les équidistances non marquées d'un astérisque les paramètres $a = 6{,}092$; $b = 9{,}102$; $c = 6{,}864$, très voisins de ceux donnés par Feitknecht $a = 6{,}015$; $b = 9{,}120$; $c = 6{,}845$. Cependant les équidistances supplémentaires ne cadreraient avec les paramètres donnés pour la paratacamite qu'avec une moins bonne approximation. Les équidistances inférieures à 2,039 peuvent aussi bien correspondre à l'un ou l'autre des systèmes cristallins.

Cette étude de la réaction de l'oxyde cuivrique sur les solutions de chlorure cuivrique, de concentrations comprises entre 0,35 et 3,30 moles pour 1000 g maintenues à l'ébullition, conduit donc à envisager l'existence de cinq sels basiques de structures analogues, non élucidées.

(1) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 3, 1957, p. 256.
(2) W. Feitknecht et K. Maget, *Helv. Chim. Acta*, 32, n° 5, 1949, p. 1639.
(3) P. M. de Wolff, L. Walter-Lévy et Y. Bianco, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1280.
(4) H. R. Oswald et W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 47, n° 1, 1964, p. 272; *voir* aussi A. F. Wells, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 175-180.
(5) C. Frondel, *Minéral. Mag.*, 29, 1950, p. 34.
(6) F. Aebi, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 370; *voir* aussi A. A. Voronova et B. K. Vainshtein, *Kristallographia*, 3, 1958, p. 444.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des Grignards sur les haloformes et préparation des magnésiens des haloformes.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Jean Villieras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers bromures primaires et secondaires ont été transformés en méthylène-alcanes à un carbone de plus par passage aux magnésiens et action de ceux-ci sur le bromoforme. On décrit, pour la première fois, des halogénomagnésiens géminés $—CX_2MgX$ et leur emploi en synthèse.

L'action des organomagnésiens sur le bromoforme permet une transformation simple des bromo-alcanes (primaires et secondaires) en méthylène-alcanes à un carbone supplémentaire :

$$\begin{matrix}R\\(R')\,H\end{matrix}\!\!>CH-Br \xrightarrow[2.\ CHBr_3]{1.\ Mg} \begin{matrix}R\\(R')\,H\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2 \xleftarrow{Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2} \begin{matrix}R\\(R')\,H\end{matrix}\!\!>C{=}O$$

Cette nouvelle réaction offre en synthèse un intérêt. Elle s'apparente à celle de Wittig à partir des composés carbonylés et des méthylène-phosphoranes. Les meilleurs rendements ont été obtenus en utilisant 2 moles de magnésien pour une mole de bromoforme.

Le tableau I illustre quelques possibilités de ce procédé.

TABLEAU I.

Magnésien.	Produit obtenu.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.
C_2H_5MgBr........	$CH_3—CH=CH_2$	80	Gaz	–
n-$C_5H_{11}MgBr$........	n-$C_4H_9—CH=CH_2$	43	66,5/760	1,3865[22]
n-$C_6H_{13}MgBr$........	n-$C_5H_{11}—CH=CH_2$	68	94,5/760	1,4010[22]
n-$C_8H_{17}MgBr$........	n-$C_7H_{15}—CH—CH_2$	74	147/760	1,4149[21,5]
n-$C_4H_9—CH(MgBr)—C_2H_5$...	n-$C_4H_9—C(=CH_2)—C_2H_5$	61	116/760	1,4262[22]
cyclopentyl—MgBr......	cyclopentylidène$=CH_2$	48	76-77/760	1,4352[22]
cyclohexyl—MgBr......	cyclohexylidène$=CH_2$	60	102-103/760	1,4469[22]

Il a été montré que l'action des organolithiens sur le chloroforme peut conduire au dichlorocarbène par l'intermédiaire probable de CCl_3Li, formé à la suite d'une attaque sur le proton ([1]).

Les « Grignards », moins basiques que les lithiens, semblent attaquer de préférence un halogène de l'haloforme de la même façon qu'ils réagissent avec les tétrahalogéno-méthanes CF_3Br [([2]), ([3])] et CF_2Br_2 ([3]).

La nature des produits obtenus conduit à admettre :

a. une réaction d'échange halogène-métal;

b. une décomposition possible du bromo-magnésien géminé en carbène;

c. une insertion de ce carbène dans la liaison C-Mg.

$$(a)\quad R{-}CH_2MgBr + CHBr_3 \rightarrow R{-}CH_2Br + CHBr_2MgBr,$$

$$(b)\quad CHBr_2MgBr \rightarrow CHBr + MgBr_2,$$

$$(c)\quad R{-}CH_2MgBr + CHBr \rightarrow R{-}CH_2{-}CHBrMgBr;$$

la répétition de ces réactions conduit à l'oléfine $R{-}CH{=}CH_2$ (*d*) et au magnésien (*e*). On a isolé effectivement, au départ d'un excès de magnésien (3 moles pour une mole de $CHBr_3$), le carbinol (*f*)

$$(R{-}CH_2)_2CH{-}MgBr \quad (e) \qquad (R{-}CH_2)_2CH{-}C(CH_3)_2{-}OH \quad (f)$$

dans le cas où $R = n\text{-}C_3H_7{-}$ ($\acute{E}_{20}$ 126°, $n_D^{22} = 1{,}4475$), mais seulement à l'état de traces.

Si l'existence des halogénolithiens géminés

$$Cl_2C{<}^{Cl}_{Li} \quad [(^4), (^5)] \qquad ClCH{<}^{Cl}_{Li} \quad (^5)$$

a été montrée récemment, rien n'était encore connu pour leurs analogues magnésiens.

Nous avons réussi à préparer et à utiliser de tels « Grignards »

$$CHBr_2MgCl \ (I) \qquad CHCl_2MgCl \ (II) \qquad \begin{matrix} CH_2{-}O \\ | \\ CH_2{-}O \end{matrix}{>}CH{-}CCl_2MgCl \ (III)$$

à partir, respectivement, du bromoforme, du chloroforme et du chloral acétalisé par le glycol (6). Nous avons mis au point, en particulier, la préparation du magnésien du bromoforme selon

$$\text{iso}{-}PrMgCl + CHBr_3 \xrightarrow[4\,h]{THF,\ -80^\circ} CHBr_2MgCl$$

Il a été condensé à — 80° avec divers réactifs et a conduit, avec de bons rendements, à des composés gem-dibromés (tableau II). La préparation du magnésien (II) a été moins satisfaisante. L'existence du « Grignard » (III) a été établie par hydrolyse. L'échange avec C_2H_5MgBr au reflux de l'éther semble avoir lieu également mais conduit, dans ces conditions, par une élimination 1-2 (7) à un éther vinylique β-dichloré

$$CCl_2{=}CH{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH.$$

TABLEAU II.

	Solvant pour condensation.	Réactif.	Produit obtenu.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
$CHBr_3$	THF	Ph-CHO	$Ph-CHOH-CHBr_2$	$C_8H_8Br_2O$	F 63°	-	71
	THF	$Cl-Si(CH_3)_3$	$(CH_3)_3{\equiv}Si-CHBr_2$	$C_4H_{10}Br_2Si$	$82,5/_{50}$	$1,4976^{22}$	90
	THF	$HgCl_2$	$Hg(CHBr_2)_2$	$C_2H_2Br_4Hg$	F 168°	-	74
	THF + 15 % HMPT	$Br-CH_2-CH{=}CH_2$	$CHBr_2-CH_2-CH{=}CH_2$	$C_4H_6Br_2$	$71/_{50}$	$1,5258^{22}$	43
	THF + 15 % HMPT	$Ph-CH_2Cl$	$Ph-CH_2-CHBr_2$	$C_8H_8Br_2$	$85/_1$	$1,5988^{22}$	51
	THF + 15 % HMPT	CH_3-O-CH_2Cl	$CH_3-O-CH_2-CHBr_2$	$C_3H_6OBr_2$	$159/_{760}$	$1,5105^{20}$	75
$CHCl_3$	THF	Ph-CHO	$Ph-CHOH-CHCl_2$	$C_8H_8Cl_2O$	F 56°	-	25

	Solvant.	T (°C).	Réactif.	Produit obtenu après hydrolyse.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
$(CH_3)_2{>}CHMgCl$	THF	-80	$CCl_3CH\Big\langle\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}\Big]$	$CHCl_2-CH\Big\langle\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}\Big]$	$C_4H_6Cl_2O_2$	$78/_{13}$	$1,4715^{22}$	65
C_2H_5MgBr	Éther	+35	»	$CCl_2{=}CH-O-CH_2-CH_2OH$	$C_4H_6Cl_2O_2$	$74/_{1,5}$	$1,4935^{22}$	33

Les recherches sont poursuivies en vue d'aboutir aux magnésiens, saturés ou non, du type :

$$>C\begin{matrix}\diagup X\\ \diagdown MgX\end{matrix} \quad \text{et} \quad >C{=}C\begin{matrix}\diagup X\\ \diagdown MgX\end{matrix}$$

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) G. L. CLOSS et L. E. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5723.
(2) H. NORMANT et J. VILLIÉRAS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1150.
(3) V. FRANZEN et L. FIKENTSCHER, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1958.
(4) W. T. MILLER Jr. et D. M. WOHLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2089.
(5) G. KOEBRICH, K. FLORY et W. DRISDEL, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 536.
(6) MC ELVAIN et CURRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3784.
(7) CL. FEUGEAS, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Faculté des Sciences, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 ⇌ phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4.* Note (*) de MM. **Jean-François Giudicelli, Jacques Menin** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent les spectres infrarouges et ultraviolets ainsi que les pKa du phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III), d'une part, et de la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV), d'autre part, à ceux du phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (I *b*) ⇌ phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (II *b*). Ils constatent que dans l'équilibre tautomère, (I *b*) ⇌ (II *b*), la forme phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (I *b*) est prédominante. Ils en concluent que dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II) la forme amino (I) prédomine que C-5 soit porteur ou non d'un radical phényle.

Nous avons précédemment montré [1] que dans l'équilibre tautomère phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (I *a*) ⇌ phényl-5 phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (II *a*) la forme amino (I *a*) prédomine au moins dans le solide et dans l'eau.

La présente Note a pour objet d'étudier l'influence exercée sur l'équilibre (I) ⇌ (II) par la non-substitution du C-5, autrement dit de connaître la forme tautomère qui prédomine dans l'équilibre phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (I *b*) ⇌ phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (II *b*).

N—N | R·C—O—C—NH·C_6H_5 ⇌ N—NH | R·C—O—C=N·C_6H_5

(I) (II)

(Ia) si R=C_6H_5 (IIa) si R=C_6H_5

(Ib) si R=H (IIb) si R=H

Dans ce but, nous avons synthétisé deux substances modèles dont la structure est irréfutable : le phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) et la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV).

Le phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) a été préparé (schéma I) en faisant agir, dans un premier temps, l'acide formique sur la phényl-4 méthyl-4 thiosemicarbazide (V) (F 125°), préparée suivant Stanovnik et Tišler [2]. Au cours de cette réaction on isole, à côté de la formyl-1 phényl-4 méthyl-4 thiosemicarbazide attendue (VI) (F 125°; analyse : $C_9H_{11}N_3OS$, calculé %, C 51,68; H 5,26; S 15,31; trouvé %, C 51,76; H 5,30; S 15,56), une faible quantité du phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (VIII) (F 70°), identifié au même composé obtenu suivant Stanovnik et Tišler [2] en faisant réagir l'orthoformiate de triéthyle sur la thiosemicarbazide (V). Dans un deuxième temps on S-méthyle la formyl-1 phényl-4 méthyl-4 thiosemicarbazide (VI), dissoute dans la soude N, par l'iodure de méthyle à froid. Enfin on cyclise la formyl-1

phényl-4 méthyl-4 S-méthylisothiosemicarbazide obtenue (VII) (F 115°; analyse : $C_{10}H_{13}N_3OS$, calculé %, C 53,81; H 5,83; S 14,35; trouvé %, C 53,72; H 5,78; S 14,24), par chauffage au bain d'huile à 160°, en phényl-méthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) (F 71-72°; analyse : $C_9H_9N_3O$, calculé %, C 61,71; H 5,14; trouvé %, C 61,76; H 5,44).

Pour préparer la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV) (schéma II) nous avons d'abord essayé, mais sans succès, de formyler la méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide [3]. On réussit par contre à

(V) $H_2N\cdot NH\cdot C(=S)\cdot N(C_6H_5)(CH_3)$

HCOOH

(VI) $H\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(=S)\cdot N(C_6H_5)(CH_3)$ ⇌ [$H\cdot C(OH)=N\cdot N=C(SH)\cdot N(C_6H_5)(CH_3)$]

$-H_2O$ → (VIII)

ICH_3 NaOH

(VII) $H\cdot C(HO)=N\cdot N=C(S\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)(CH_3)$

$-SH\cdot CH_3$

(III)

Schéma 1.

formyler, sans difficulté, la méthyl-2 phényl-4 semicarbazide [3]. La formyl-1 méthyl-2 phényl-4 semicarbazide (IX) (F 128°; analyse : $C_9H_{11}N_3O_2$, calculé %, C 55,96; H 5,70; trouvé %, C 56,11; H 5,66) se cyclise au contact de l'oxychlorure de phosphore, en phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxa-diazoline-1.3.4 (IV) (F 96°; analyse : $C_9H_9N_3O$, calculé %, C 61,71; H 5,14; trouvé %, C 61,69; H 5,21). On isole dans cette dernière réaction, à côté du composé (IV), une quantité sensiblement égale de méthyl-1 phényl-4 Δ_2-triazoline-1.2.4 one-5 (X), substance récemment décrite par Pesson et Dupin [4] qui la préparent en méthylant la phényl-4 Δ_2-triazo-line-1.2.4 one-5. Nous avons établi sa structure en l'identifiant, par son

point de fusion (F 156-157°) et son spectre infrarouge, au même composé préparé par action de la soude sur la formyl-1 méthyl-2 phényl-4 semicarbazide (IX).

Le composé (I *b*) ⇌ (II *b*) (F 152-153°) a été préparé suivant Gehlen et Möckel ([5]) en chauffant la formyl-1 phényl-4 semicarbazide [([4]), ([6])] au sein de l'oxychlorure de phosphore à 50-55°, et non pas à la température du reflux adoptée par les auteurs : ainsi le rendement de la réaction passe de 47 à 78 %.

En comparant les spectres infrarouges ([7]) des substances (III) et (IV) on observe un notable abaissement de la vibration de valence C=N du composé (III) (1620 cm^{-1}) très certainement dû à la conjugaison des doubles liaisons C=N du phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III), par rapport à celle du composé (IV) (1675 cm^{-1}) dont les doubles liaisons ne sont pas conjuguées. On constate un égal abaissement de la vibration

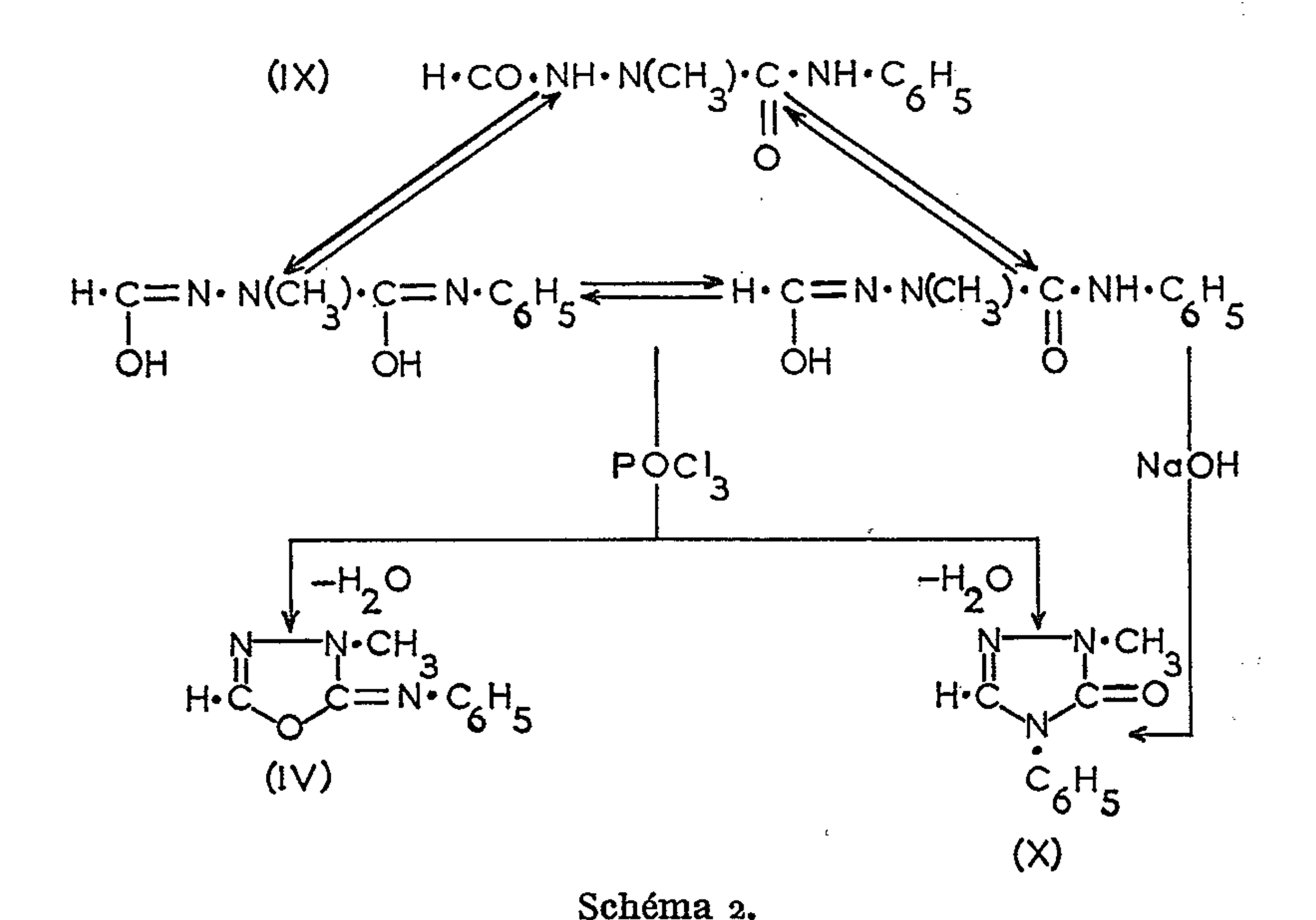


Schéma 2.

de valence C=N dans le composé (I *b*) ⇌ (II *b*) (1615 cm^{-1}). On peut donc présumer que les doubles liaisons C=N de ce dernier composé sont conjuguées, autrement dit que dans l'équilibre (I *b*) ⇌ (II *b*) la forme amino (I *b*) prédomine.

La comparaison des maximums d'absorption dans l'ultraviolet ([7]) des composés modèles (III) ($\lambda_{max} = 252$ mμ, $\varepsilon = 12\,100$) et (IV) ($\lambda_{max} = 258$ mμ, $\varepsilon = 14\,700$) à ceux du composé (I *b*) ⇌ (II *b*) ($\lambda_{max} = 252$ mμ, $\varepsilon = 22\,700$) ne fournit aucun renseignement en ce qui concerne la structure de ce dernier composé.

Par contre, la mesure des pKa ([8]) effectuée sur les trois composés (I *b*) ⇌ (II *b*) (pKa = 0,63), (III) (pKa = 1,26) et (IV) (pKa = 4,12) confirme que dans l'équilibre (I *b*) ⇌ (II *b*) la forme amino (I *b*) prédomine.

En conséquence nous pouvons affirmer que dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II) *la forme amino* (I) *prédomine, au moins à l'état solide et en solution aqueuse, que* C-5 *soit porteur ou non d'un radical phényle.*

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2868.

(2) B. Stanovnik et M. Tišler, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 2234.

(3) M. Busch, E. Oppfermann et H. Walter, *Ber.*, 37, 1904, p. 2321.

(4) M. Pesson et S. Dupin, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 250.

(5) H. Gehlen et K. Möckel, *Ann.*, 660, 1962, p. 144.

(6) W. Schade, *Dissertation*, Pädagogische Hochschule Potsdam, R. D. A., 1961, p. 85.

(7) Pour les conditions de mesure, *voir* (1).

(8) Les mesures de pKa ont été effectuées sur un spectrophotomètre « Beckman DK 2 » à double faisceau dans des cellules en silice de 0,5 cm d'épaisseur, à 20°. Les solutions employées de concentration 10^{-4} M ont été préparées par addition d'eau à des solutions mères méthanoliques de concentration 10^{-2} M. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium.

(H. N., 44, *avenue de New-York, Paris*, 16e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse du nitrile phénylpropiolique.* Note (*) de MM. **Michel Cariou** et **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le trans-amino-3 phényl-2 propènenitrile, obtenu à partir de l'α-formyl α-phénylacétonitrile, conduit par désamination au moyen du nitrite de butyle au nitrile phénylpropiolique par une transposition attribuée à la formation intermédiaire d'un carbène.

L'action des bases sur les diaryl-1.1 halogéno-2 éthylènes, conduit par transposition d'un radical aux diarylacétylènes ([1])

$$\underset{Ar}{\overset{Ar}{>}}C{=}C\underset{X}{\overset{H}{<}} \xrightarrow{B^-} BH + X^- + Ar{-}C{\equiv}C{-}Ar.$$

Un récent travail ([2]) montre également que le diphényl-1.1 amino-2 éthylène (I), traité par le nitrite d'isoamyle en milieu benzénique, se transforme en diphénylacétylène (II).

$$\underset{(I)}{\underset{\Phi}{\overset{\Phi}{>}}C{=}C\underset{NH_2}{\overset{H}{<}}} + O{=}N{-}O{-}Am\ iso \rightarrow \underset{(II)}{\Phi{-}C{\equiv}C{-}\Phi} + N_2 + iso\ AmOH$$

Dans des réactions effectuées avec des dérivés aliphatiques de même structure, il a été possible de mettre en évidence la formation intermédiaire d'un carbène, qui peut se réarranger ou se fixer sur un dérivé éthylénique comme le cyclohexène ([3])

$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C{=}C\underset{Cl}{\overset{H}{<}} \xrightarrow{KOCMe_3} \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C{=}C| \xrightarrow{Cyclohexène} C_6H_{10}{>}C{=}C\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{<}}$$

Le trans-amino-3 phényl-2 propènenitrile (IV), préparé à partir de l'α-formyl α-phénylacétonitrile, existe totalement sous la forme énamine, comme le prouve son spectre infrarouge. Il possède une structure semblable à celle du dérivé (I). Nous l'avons soumis à l'action du nitrite de butyle et obtenu, avec un rendement de 75 %, le nitrile phénylpropiolique (V).

$$\underset{(IV)}{\underset{NC}{\overset{\Phi}{>}}C{=}C\underset{NH_2}{\overset{H}{<}}} + O{=}NO{-}Bu{-}n \rightarrow n{-}BuOH + N_2 + \underset{(V)}{\Phi{-}C{\equiv}C{-}CN}$$

Le trans-amino-3 phényl-2 propènenitrile a été préparé de deux façons différentes :

a. On envoie un courant d'ammoniac dans une solution butanolique d'α-formyl α-phénylacétonitrile (III). Il se forme un abondant précipité de sel d'ammonium de (III).

$$\underset{(III)}{\Phi(NC)CH{-}CHO} \rightleftharpoons \Phi(NC)C{=}C(H)(OH) \xrightarrow{NH_3} \Phi(NC)C{=}CH{-}O{-}NH_4.$$

En chassant sous pression normale le butanol, le sel d'ammonium se déshydrate en énamine (IV) et l'eau formée est éliminée sous forme d'azéotrope eau-butanol :

$$\Phi(NC)C{=}CHONH_4 \rightarrow H_2O + \underset{(IV)}{\Phi(NC)C{=}C(H)(NH_2)}$$

Le reste du solvant est chassé sous pression réduite et l'énamine cristallise par refroidissement. F 133° (4). Le rendement est quantitatif.

b. En appliquant une méthode déjà décrite dans des travaux antérieurs (5), l'α-formyl α-phénylacétonitrile (III) permet d'accéder aux alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles (VI) qui, traités par l'ammoniac en solution éthanolique, donnent par substitution nucléophile le trans-amino-3 phényl-2 propènenitrile (IV).

$$\underset{(VI)}{\Phi(NC)C{=}C(H)(OBu\text{-}n)} + NH_3 \rightarrow \underset{(IV)}{\Phi(NC)C{=}C(H)(NH_2)} + n\text{-}BuOH$$

Les rendements sont encore quantitatifs.

L'action du nitrite de butyle sur (IV) a été menée de la façon suivante :

14,4 g (M/10) de trans-amino-3 phényl-2 propènenitrile (IV) sont dissous à chaud dans 1500 ml de benzène, et additionnés de 10,3 g (M/10) de nitrite de *n*-butyle fraîchement préparé (6).

Après 1 h de chauffage, on ajoute au mélange réactionnel 3,4 g (M/30) de nitrite de *n*-butyle et l'on maintient le reflux pendant 12 h. Après élimination du benzène, le résidu est repris par 100 ml d'éther de pétrole afin de séparer le nitrile acétylénique des goudrons formés. Après décantation, on distille; le nitrile phénylpropiolique bout à 111° sous 21 mm de mercure; il émet des vapeurs lacrymogènes et se solidifie instantanément, F 41°. Les constantes sont en bon accord avec celles de la littérature (7).

Le spectre infrarouge du nitrile phénylpropiolique décrit par S. T. D. Gough et S. Trippett (8) est identique en tous points à celui du produit que nous obtenons.

La transposition observée pourrait être expliquée par le mécanisme suivant :

$$\underset{(IV)}{\Phi(NC)C{=}C(H)(NH_2)} + ONOBu\text{-}n \rightarrow H_2O + \Phi(NC)C{=}C(H)(\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\overset{\ominus}{O}Bu\text{-}n)$$

$$\rightarrow n\text{-}BuOH + \Phi(NC)C{=}\overset{\ominus}{C}(\overset{\oplus}{N}{\equiv}N) \rightarrow N_2\nearrow + \Phi(NC)C{=}C| \rightarrow NC{-}\overset{\oplus}{C}{=}\overset{\ominus}{C}{-}\Phi \rightarrow \underset{(V)}{NC{-}C{\equiv}C{-}\Phi}$$

Cette réaction, par sa simplicité et les excellents rendements obtenus, permet d'envisager une méthode générale de préparation des nitriles α-acétyléniques β-arylés Ar-C ≡ C-CN.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) T. L. JACOBS, *Organic Reactions*, V, John Wiley, Londres, 1952, p. 40; J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de Synthèse organique*, Masson, Paris, 1957, p. 283.

(2) D. Y. CURTIN, J. A. KAMPMEIER et B. R. O' CONNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 863.

(3) MASATO TANABE et R. A. WALSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3522.

(4) I. T. STRUKOV, *Zhur. Obs. Khim.*, 22, 1952, p. 1615.

(5) M. LAMANT et M. CARIOU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3942.

(6) *Synthèses organiques*, II, p. 418.

(7) MOUREU et LAZENNEC, *Bull. Soc. chim.*, 35, 1906, p. 526 et 1179.

(8) S. T. D. GOUGH et S. TRIPPETT, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2333-2337.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté libre des Sciences, Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Agencements stéroïdes triéniques et activité progestative.* Note (*) de MM. **Gérard Nominé, Robert Bucourt, Jean Tessier, André Pierdet, Germain Costerousse** et **Jean Mathieu**, transmise par M. Léon Velluz.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons décrit l'exaltation des effets hormonaux qui résultait de la création d'un système triénique en 4, 9 et 11, dans le groupe des stéroïdes androgènes et anabolisants. Nous avons recherché l'influence de cette même modification sur les substances à effets progestatifs.

1. La préparation du dérivé éthynylé en 17, l'analogue triénique de l'éthynyl-testostérone, a été effectuée à partir de la mono-oxime en 3 (I), que nous avions déjà soumise à la réaction de Grignard (1). Après l'éthynylation, l'hydrolyse pyruvique du groupe oximino de (II) libère l'*éthynyltriénolone* attendue (III *a*, F 169°, $[\alpha]_D + 63°$ en éthanol).

Ce dérivé (III *a*) est beaucoup plus actif que l'éthynyl-testostérone sur le test du maintien de la gestation de la lapine castrée. La gestation est maintenue à la dose de 2,5 mg par lapine et par jour, alors qu'il faut 40 mg d'éthynyltestostérone pour obtenir le même résultat. De plus, ce dérivé exerce une activité antiovulatoire : à la dose quotidienne de 0,5 mg par ratte pendant 7 jours, il réduit de 75 % le taux de fertilité chez la ratte (4).

I → II → III a) R = H ; b) R = Cl ; c) R = CH_3

Le groupe éthynyle en 17 a pu être remplacé par un groupe chloréthynyle (III *b*, F 193°, $[\alpha]_D + 129°$ en méthanol) et par un groupe propynyle (III *c*, F 168°, $[\alpha]_D + 114°$ en méthanol).

2. L'accès aux dérivés de la *nor-progestérone triénique* nous a été ouvert par l'utilisation des méthodes déjà expérimentées lors de la préparation des premiers dérivés triéniques (1) et de la synthèse totale de la 19-nor progestérone (5). Nous avons toutefois modifié la mise en place de la chaîne latérale, pour n'avoir à manipuler qu'un seul isomère hydroxylé en 20.

Ainsi à partir de la cétone tricyclique (IV) (5), nous avons obtenu par les méthodes usuelles la cyanhydrine (V, F 149°, $[\alpha]_D - 57°$ en chloroforme), le nitrile insaturé (VI, F 103°, $[\alpha]_D + 116°$ en méthanol), la méthyl-cétone éthylénique (VII, F 106°, $[\alpha]_D + 177°$ en méthanol) et la méthyl-cétone saturée (VIII *a*, R=H, F 50°, $[\alpha]_D + 91°$ en méthanol). Pour la raison

exposée plus haut, nous avons réduit stéréosélectivement le carbonyle par le borohydrure de potassium (IX *a*, F 124°, $[\alpha]_D$ 0° en méthanol); la réduction du noyau aromatique selon Birch-Wilds a fourni l'éther énolique (X *a*) qui est hydrolysé en cétone insaturée (XI *a*, F 104°, $[\alpha]_D$ — 30° en méthanol). Après acétylation de l'hydroxyle (XII *a*), nous avons préparé la diène amine (XIII *a*) que nous avons condensée avec le 1.3-dichloro 2-butène pour obtenir la cétone chlorovinylique (XIV *a*). Cette dernière est ensuite convertie en son acétate énolique (XV *a*), dont la bromuration (XVI *a*), puis la débromhydratation fait apparaître la double liaison en 11-12 (XVII *a*).

a) R = H R' = — CO — CH_3
b) R = CH_3 R' = — CO — C_6H_5

L'hydrolyse du chlore vinylique fournit la dione (XVIII, λ_{max} 290-291 mμ, ε = 23 000 en éthanol), qu'on cyclise par le *ter*amylate de sodium à basse température en cétone triénique (XIX *a*, λ_{max} 237 et 340 mμ, ε = 5 300 et 24 300 en éthanol). La saponification de l'acétate en 20, qui fournit le triénol (XIX *b*, λ_{max} 238 et 345 mμ, ε = 6100 et 29 250 en éthanol), suivie de l'oxydation par l'acide chromique, permet d'obtenir le 3.20-dioxo

XIX a) R = $COCH_3$
b) R = H

19-nor 4.9.11-pregnatriène cristallisé (XX *a*, F 98°, $[\alpha]_D + 84°$ en méthanol).

Nous avons également préparé selon le même principe le dérivé 17 α-méthylé (XX *b*, F 82°, $[\alpha]_D - 56°$ en dioxane) de cette norprogestérone triénique. Le méthyle a été introduit en alcoylant le carbanion intermédiaire dans la réduction de la cétone éthylénique (VII) selon la méthode de Stork ([8]).

A partir de la cétone méthylée en 17 (VIII *b*, R = CH_3), la suite de la synthèse se déroule d'une manière très voisine de la précédente. Après réduction du carbonyle en 20 (IX *b*), réduction du noyau aromatique (X *b*) et hydrolyse de l'éther énolique, nous avons cette fois protégé l'hydroxyle en 20 de la cétone éthylénique (XI *b*, F 170°, $[\alpha]_D - 45°$ en méthanol) sous forme de benzoate (XII *b*, F 163°, $[\alpha]_D - 26°$ en méthanol), plus stable que l'acétate. La diène amine (XIII *b*), alcoylée par le dichlorobutène, fournit la cétone chlorovinylique (XIV *b*) qui est bromée par l'intermédiaire de son acétate énolique (XV *b*) puis débromhydratée (XVI *b* → XVII *b*). On procède alors à la saponification du benzoate en 20, puis à l'oxydation de l'hydroxyle avant d'effectuer l'hydrolyse du chlore vinylique afin d'éviter l'homologation du cycle D. La synthèse se termine par la cyclisation du noyau A (XVII *c* → XXI → XXII → XX *b*).

XVII c → XXI → XXII → XX b

Sur le test de Clauberg, la nor-progestérone triénique (XX *a*) est aussi active par voie orale que la progestérone par voie sous-cutanée, tandis que cette dernière est, comme on le sait, inactive *per os*. De plus, alors que la progestérone ne maintient jamais la gestation chez la Lapine, par voie sous-cutanée, à la dose de 0,5 mg/jour, la nor-progestérone triénique permet d'assurer le maintien partiel à cette dose, par la même voie.

L'insertion du méthyle en 17 α (XX *b*) ne joue guère sur l'activité progestomimétique qui reste la même *per os* que celle du dérivé non méthylé ; elle confère cependant à cette molécule une influence non négligeable sur le maintien de la gestation qui est assuré totalement par l'administration sous-cutanée de la dose de 0,5 mg par lapine et par jour. Ce corps se révèle donc beaucoup plus actif que la progestérone à l'égard de ce dernier test.

L'expérimentation biologique, effectuée par Mmes Th. Feyel-Cabanes et G. Azadian, fera l'objet d'un Mémoire séparé.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 569.

(2) Th. Feyel-Cabanes, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1428.

(3) J. Trémolières et L. Velluz, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 149, 1965, p. 14.

(4) *Cf.* J. T. Velardo, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 71, 1958, p. 542.

(5) R. Bucourt, J. Tessier et G. Nominé, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1923.

(6) G. Stork, P. Rosen et N. L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2965.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE ORGANOSTANNIQUE. — *Substitution nucléophile sur l'atome d'étain au moyen de dérivés halogénés organiques : cas particulier des mono et dialcoxyétains linéaires et cycliques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Pommier** et **Jacques Valade**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que les halogénures d'alcoyle réagissent sur les molécules organostanniques comportant un ou plusieurs chaînons Sn—O—C. Selon la nature de l'alcoxyétain et du dérivé halogéné, on observe la formation d'éthers oxydes linéaires ou cycliques. Le dibutyldiméthoxyétain est un cas particulier conduisant à des composés mixtes du type halogénure de méthoxydibutylétain.

La chimie des composés organiques de l'étain est liée au caractère électropositif de cet élément : la plupart des réactions le mettant en jeu sont du type substitution nucléophile.

Ainsi, *la liaison* Sn—C est clivée facilement par les acides minéraux, les acides organiques, les halogènes, les chlorures d'acide, etc. Elle est relativement stable vis-à-vis de nucléophiles faibles tels que les dérivés halogénés. Ceux-ci ne scindent en effet les liaisons Sn—C aryle, qu'en présence de catalyseurs du type acide de Lewis : [(1) à (4)] :

$$\text{(I)}\qquad -\overset{|}{\underset{|}{Sn}}-\overset{|}{\underset{|}{C_{Ar}}}- + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow{\text{Catalyseurs}} -\overset{|}{\underset{|}{Sn}}-X + -\overset{|}{\underset{|}{C_{Ar}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-.$$

Plus récemment, on a montré qu'une réaction de dégradation intervient également en présence de catalyseurs radicalaires (radiations ultraviolettes, peroxydes) (5).

Dans le cas de la *liaison* Sn—H, cette affinité de l'étain pour les éléments électronégatifs empêche de réaliser la réaction d'addition des hydrogénostannanes aux carbures halogénés éthyléniques (6). Nous avons montré que, même en présence de catalyseurs favorisant l'addition (ultraviolets en particulier), lorsque l'halogène et l'insaturation sont proches comme dans le cas du chlorure d'allyle, on observe une réduction totale (7) :

$$\text{(II)}\quad ClCH_2-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow{\text{Ultraviolet}} (C_4H_9)_3SnCl + CH_3-CH=CH_2.$$

Cependant, lorsque les deux pôles réactifs sont suffisamment éloignés, comme dans le cas du chlorure d'undécényle, il est possible d'observer une compétition des deux réactions, selon (7) :

$$ClCH_2-(CH_2)_8-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnH \begin{cases} \nearrow (C_4H_9)_3SnCl + CH_3(CH_2)_8CH=CH_2 \\ \qquad \downarrow (C_4H_9)_3SnH \\ \qquad (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_{10}CH_3 \\ \searrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_{10}CH_2Cl \end{cases}$$

La liaison Sn—O—C est beaucoup plus fragile et donne lieu à un nombre encore plus important de réactions de substitution. Aux réactifs déjà

cités, s'ajoutent des nucléophiles plus faibles : alcools, thiols, esters, eau [(8), (9)], selon :

$$R_3SnOR' + RCOCl \rightarrow R_3SnCl + RCOOR',$$
$$R_3SnOR' + RCOOH \rightarrow R_3SnOOCR + R'OH,$$
$$R_3SnOR' + R''OH \rightarrow R_3SnOR'' + R'OH,$$
$$R_3SnOR' + RCOOR'' \rightarrow R_3SnOR'' + RCOOR',$$
$$R_3SnOR' + R''SH \rightarrow R_3SnSR'' + R'OH.$$

Nous avons étendu ces réactions aux dérivés halogénés :

$$-\overset{|}{\underset{|}{Sn}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \rightarrow \equiv Sn-X + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Nous avons étudié successivement le comportement des molécules suivantes :

— monoalcoxyétain R_3SnOR';

— dialcoxyétain $R_2Sn(OR')_2$;

— stannaoxacycloalcane $R_2Sn\langle{}^{O}_{O}$

vis-à-vis de dérivés aliphatiques mono- et dihalogénés.

1. *Monoalcoxyétains.* — Les dérivés iodés et bromés scindent la liaison Sn—O—C des alcoxytrialcoylétains étudiés, à la différence des dérivés chlorés qui sont sans action, exception faite du chlorure de benzyle.

Ainsi, le méthoxytributylétain réagit en 4 h, au reflux du dérivé halogéné, avec l'iodure de butyle (65 %), l'iodure d'allyle (65 %), le bromure d'allyle (100 %), le bromure de butyle (35 %) le chlorure de benzyle (88 %). Nous obtenons ainsi l'iodure, le bromure ou le chlorure de tributylétain, à côté des éthers correspondants. Le cyclohexoxytributylétain réagit avec le bromure d'allyle pour conduire avec un rendement de 35 % au bromure de tributylétain et au méthoxycyclohexane.

On recueille par distillation soit l'éther pur, quand la réaction est totale ou que les points d'ébullition de l'éther et de l'halogénure permettent la séparation, soit un mélange de ces deux produits, l'éther étant alors détecté et identifié par chromatographie en phase gazeuse analytique, puis séparé par chromatographie préparative.

L'emploi de différents solvants ou de catalyseurs ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, radiations ultraviolettes) ne semble pas améliorer d'une manière très sensible le rendement de ces réactions.

2. *Dialcoxyétains.* — Nous avons étendu cette réaction de clivage aux dérivés dialcoxylés. Nous pouvions attendre la rupture des deux chaînons Sn—O—C conduisant au dihalogénure de dialkylétain.

Dans le cas du dibutyldiméthoxyétain et du bromure d'allyle, nous l'avons observée :

$$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 + 2\,BrCH_2-CH=CH_2 \rightarrow (C_4H_9)_2SnBr_2 + 2\,CH_3OCH_2-CH=CH_2,$$

mais, à côté des produits de celle-ci, la substitution d'un seul groupe alcoxyle a lieu et nous isolons 35 % d'un composé mixte : le bromure de méthoxydibutylétain, selon :

$$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 + BrCH_2-CH{=}CH_2 \rightarrow (C_4H_9)_2Sn\begin{cases}OCH_3\\Br\end{cases} + CH_3OCH_2-CH{=}CH_2.$$

Ce composé qui ne semble pas avoir encore été décrit dans la littérature, a les caractéristiques suivantes : F 49-50°; $\acute{E}_{1,5}$ 159°; Br calculé % pour $C_9H_{21}OBrSn$, 22,8; trouvé 23,1; Sn calculé % 34,5, trouvé 34,9; C calculé % 31,42, trouvé 31,20; H calculé % 6,11, trouvé 6,13; M calculé 343,7, trouvé (cryométrie) 368.

Dans le cas du dibromoéthane et du diméthoxydibutylétain, les deux réactions interviennent simultanément : formation de dérivé mixte (rendement minimal 65 %) et double substitution :

$$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 + BrCH_2CH_2Br \begin{cases} \nearrow (C_4H_9)_2SnBr_2 + CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_3 \\ \searrow (C_4H_9)_2Sn\begin{cases}OCH_3\\Br\end{cases} + CH_3-O-CH_2-CH_2Br \end{cases}$$

La chromatographie en phase gazeuse des produits légers confirme la faible proportion de dérivé dibromé formé : nous identifions dans le mélange 85 % d'éther bromé pour 15 % seulement d'éther symétrique (à côté de l'excès de dibromoéthane).

La structure de ce composé mixte est confirmée par le recoupement suivant : la scission par l'acide acétique conduit au méthanol et au bromure d'acétoxydibutylétain, identique à celui obtenu par réaction de dismutation entre le dibromodibutylétain et le diacétate de dibutylétain ([10]).

Ce dérivé mixte est d'un grand intérêt en synthèse : il permet d'atteindre la série des bromures d'alcoxydialcoylétain.

3. *Stannaoxacycloalcanes*. — Au cours d'une étude parallèle ([11]), nous avons été amenés à synthétiser une série d'alcoxyétains cycliques.

Le tétrabutyldistanna 1.6 tétraoxa 2.5.7.10-cyclodécane en particulier, réagit sur le dibromoéthane pour conduire avec un rendement de 80 % au dioxanne et au dibromure de dibutylétain :

$$(C_4H_9)_2Sn\begin{cases}OCH_2CH_2O\\OCH_2CH_2O\end{cases}Sn(C_4H_9)_2 + BrCH_2CH_2Br$$

$$\rightarrow (C_4H_9)_2SnBr_2 + \begin{array}{c} /O\backslash \\ H_2C \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \backslash O/ \end{array}$$

Dans cette réaction, nous isolons en outre 10 à 12 % de bromure de vinyle provenant d'une débromhydratation partielle du dibromoéthane.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) R. W. Bost et H. R. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1112.
(2) R. W. Bost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1922.
(3) A. P. Skoldinov et K. A. Kotcheshkov, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 12, 1942, p. 198.
(4) M. Lesbre et G. Roques, *Comptes rendus*, 78e Congrès Sociétés Savantes, Paris et Départements Section Sciences, p. 423.
(5) G. A. Razuvaev, N. S. Viazankin, Y. I. Dergunov et E. N. Gladyshev, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Khim.*, 1964, p. 848.
(6) K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 610.
(7) J.-C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 951.
(8) en particulier G. P. Mack et E. Parker, U. S. P. 2.700.675.
(9) en particulier J. Valade et M. Pereyre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3693.
(10) D. L. Alleston et A. G. Davis, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2050.
(11) J.-C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

*(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)*

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la gaudefroyite.* Note (*) de Mme **Marie-Magdeleine Granger** et M. **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de la gaudefroyite, $Ca_4Mn_3O_3(BO_3)_3(CO_3)$ a été interprétée à partir des sections tridimensionnelles de la fonction de Patterson. Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés appliquée à 642 réflexions *hkl* de l'espace réciproque. Les atomes de manganèse sont en coordination octaédrique, ceux de calcium en coordination sept ou neuf. Les groupements CO_3, normaux à l'axe sénaire, et une partie des atomes de calcium réalisent un arrangement de type aragonite. Les ions BO_3, dont le plan est parallèle à *c*, s'unissent par groupes de trois autour de l'axe ternaire.

Jouravsky et Permingeat [1] ont récemment décrit la gaudefroyite $Ca_4Mn_3O_3(BO_3)_3(CO_3)$, découverte dans le gisement marocain de Tachgagalt. Le cristal utilisé dans cette étude provient d'un fragment du spécimen original conservé à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Il se présente sous la forme d'un prisme hexagonal allongé suivant *c*, de quelques dixièmes de millimètre de diamètre moyen. La gaudefroyite cristallise dans le système hexagonal et ses caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

$$a = 10,66 \pm 0,05\ \text{Å}; \quad c = 5,87 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad V = 578\ \text{Å}^3;$$
$$D_m = 3,35 \text{ à } 3,50; \quad D_x = 3,50; \quad Z = 2.$$

Groupes spatiaux : P $6_3/m$ (no 176) ou P 6_3 (no 173).

Préparation des données d'observation. — Le réseau réciproque a été enregistré avec le rayonnement K_α du molybdène sur des clichés de Weissenberg de strates normales à l'axe *c*. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par la méthode des films multiples par comparaison avec une échelle d'intensités connues. Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation, les intensités ont été normalisées à l'aide d'une strate $h0.l$ obtenue avec une chambre de précession. Des sections de la fonction de Patterson espacées de 0,587 Å ont alors été réalisées sur calculateur électronique.

Détermination de la structure. — L'interprétation des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées approximatives des atomes de calcium et de manganèse, puis des séries « différence » et des séries de Fourier, effectuées avec les signes des contributions des atomes lourds sur la projection (xOy) de la structure, ont fait apparaître les atomes d'oxygène, de carbone et de bore. Les coordonnées z ont été déterminées en plaçant les atomes sur des positions spéciales ou à des cotes fixées par la symétrie dans une structure supposée centro-symétrique. Cette hypothèse a permis de localiser tous les atomes, excepté les groupements CO_3. Pour rendre compte de leur nombre dans la maille élémentaire

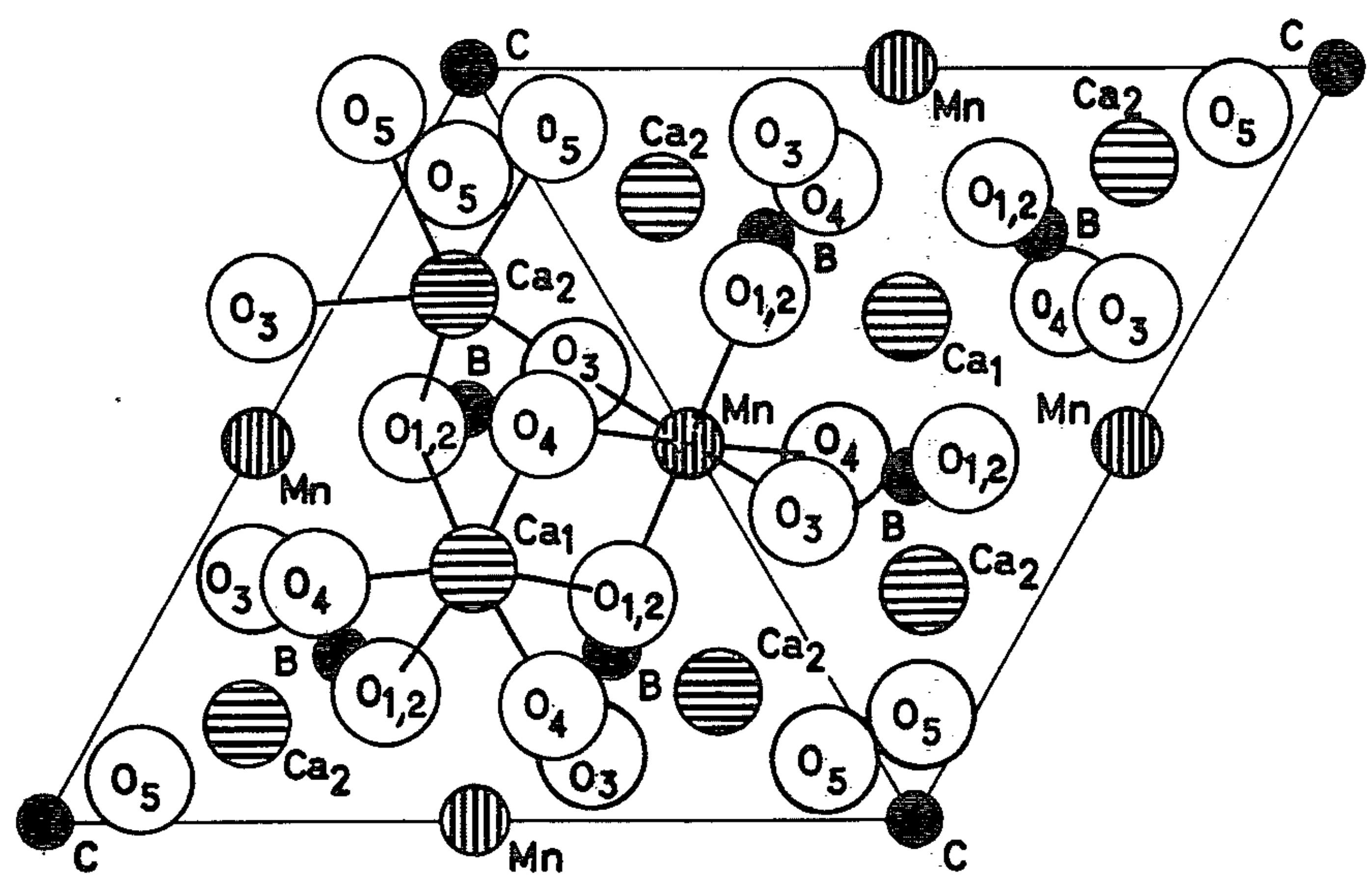
et interpréter correctement la projection de la densité électronique sur le plan (xOz), il a fallu, compte tenu de leur encombrement spatial, choisir le groupe non centro-symétrique P 6_3. L'affinement tridimensionnel de toutes les coordonnées atomiques, effectué sur ordinateur Pallas, porte sur le traitement de 642 réflexions *hkl* des strates *hk* 2, *hk* 3, *hk* 4, *hk* 5 et *hk* 6. En fin de calcul, le facteur résiduel R s'est abaissé à 0,130 avec un facteur d'agitation thermique moyen B = 0,68. Les coordonnées obtenues figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques des atomes indépendants rapportées à l'origine du groupe P 6_3.

	x.	*y.*	*z.*
C (*a*)	0	0	0
Mn (*c*)	1/2	0	0,4211
Ca_1 (*b*)	2/3	1/3	0,6847
Ca_2 (*c*)	0,2983	0,1309	0,6805
O_1 (*c*)	0,4770	0,1748	0,4054
O_2 (*c*)	0,4704	0,1676	0,9884
O_3 (*c*)	0,4028	0,3215	0,1918
O_4 (*c*)	0,4727	0,3803	0,6735
O_5 (*c*)	0,1411	0,0550	0
B (*c*)	0,4505	0,2200	0,1706

Description de la structure. — Si l'on excepte les groupements CO_3, la gaudefroyite possède un plan de pseudo-symétrie normal à l'axe sénaire. Dans cette structure plus symétrique, les atomes de calcium seraient placés dans le miroir *m* et les atomes de manganèse sur les centres d'inversion situés le long des axes binaires hélicoïdaux. Les atomes de calcium Ca_2 réalisent autour de l'axe sénaire un environnement à deux niveaux, entre



Projection de la structure sur le plan xOy.

lesquels viennent se placer les groupements CO_3, simulant ainsi une organisation atomique analogue à celle des atomes de calcium autour des ions CO_3 dans l'aragonite. Cette disposition impose le groupe spatial $P\,6_3$. Les ions BO_3, dont le plan est pratiquement parallèle à *c*, sont assemblés par groupes de trois autour de l'axe ternaire. Les différentes coordinations sont six pour le manganèse, neuf pour les atomes de calcium Ca_1 et sept pour les atomes de calcium Ca_2. Les distances interatomiques sont respectivement comprises entre 1,86 et 2,29 Å pour Mn—O, 2,36 et 2,64 Å pour Ca_1—O, 2,36 et 2,68 Å pour Ca_2—O. La longueur de la liaison C—O est 1,31 Å et les liaisons intramoléculaires B—O varient de 1,27 à 1,53 Å.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) G. Jouravsky et F. Permingeat, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 216-229.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PÉDOLOGIE. — *Identification et évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières.* Note (*) de MM. **Fernand Jacquin** et **Sylvain Bruckert** (1), présentée par M. Pierre Pruvost.

Nous avons étudié les acides hydrosolubles provenant d'une litière de mor sous *Pinus silvestris* et d'une litière de mull sous *Quercus sessiliflora*. Les résultats d'expériences, dont les conditions sont très proches de celles de la nature, montrent que la litière de chêne libère 7 à 10 fois plus d'acides organiques et 20 à 50 fois plus d'acide phosphorique que la litière de pin. Ces acides disparaissent rapidement dans le cas d'un mull, alors qu'ils persistent nettement dans celui d'un mor.

L'action complexante des extraits aqueux des litières sur l'hydroxyde ferrique et son rôle dans les processus de migration ont donné lieu à de nombreux travaux [(2), (3), (4), (9)]. Divers auteurs ont pu identifier certains composés de ces extraits [(5), (6), (7)]. Au cours de ce travail, nous avons dosé les acides minéraux et organiques (aliphatiques et phénoliques) présents dans des percolats se rapprochant au maximum d'un lessivage naturel; ces percolats provenaient d'une litière de chêne sur mull et d'une litière de pin formant la partie supérieure d'un A_0 de podzol.

Caractérisation du matériel. — Le tableau ci-dessous rassemble quelques éléments caractéristiques des horizons étudiés :

	pH	H_2O (%).	C (*).	N (*).	C/N.	S (**).	T (**).	S/T.	AF (*).	AHB (*).	AHG (*).
L........	4,75	12,35	44,74	1,14	39,2	39,8	55	72,36	–	–	–
A_1M.....	5,83	5,00	2,68	0,25	10,7	12,02	16,5	73,20	0,26	0,26	0,30
A_0.......	3,89	14,75	39,66	1,01	39,4	12,60	62,5	20,15	–	–	–
A_1P......	3,10	7,50	11,25	0,30	37,5	1,00	37,5	2,66	0,22	1,36	1,03

(*) % par rapport à la matière desséchée à l'air.
(**) méquiv/100 g.
AF, acides fulviques; AHB, AHG, acides humiques bruns, gris.

L, feuilles de chêne fraîchement tombées sur sol brun lessivé; A_1M, mull du sol brun lessivé (Grande-Fraize, Meurthe-et-Moselle); A_0, quatre premiers centimètres du A_0 d'un podzol (Biffontaine, Vosges); A_1P, horizon de transition entre A_0 et A_2.

Protocole d'extraction. — Chaque litière, dans son état naturel (non broyée), est divisée en quatre fractions égales. Après une nuit de macération, les litières sont percolées à l'eau froide en observant le rapport $p/v = 1/10$. Différents traitements sont effectués :

L_1, A_{01}, échantillons frais directement percolés;

L_2, A_{02}, percolation après dessiccation à 18°C, pendant 7 jours;

L_3, A_{03}, matériel L_1, A_{01} repris après la première percolation, incubé 3 semaines en aérobiose et percolé à nouveau;

L_4, A_{04}, percolation après une incubation aérobie de 3 semaines;

L_5, A_{05}, percolation après incubation anaérobie de 3 semaines sous lame d'eau;

A_1M, A_1P, percolation après dessiccation à 18°C pendant 7 jours.

Isolement des acides. — Les percolats sont concentrés sous vide partiel à une température inférieure à 40°C. D'une part après acidification à pH 1, les acides phénols sont extraits par l'éther éthylique d'une façon continue pendant 6 h. D'autre part, nous isolons les acides organiques et minéraux par l'emploi de résines Amberlite IRA 400 et IR 120.

Identification et dosage. — Les acides sont identifiés par chromatographie sur couche mince et sur papier à une ou deux dimensions, avec plusieurs systèmes de solvants; nous confirmons ces premiers résultats à l'aide de témoins internes et de réactifs spécifiques. Les dosages sont effectués sur papier et sur plaque à l'aide d'un appareil Photovolt Corporation. En tenant compte de la loi de Lambert Beer, l'élément à doser est encadré par une gamme témoin ([8]); en outre, chaque détermination résulte de la moyenne de plusieurs dosages. L'acide orthophosphorique est dosé par colorimétrie, selon la méthode de Jackson.

Résultats. — 1° *Matière hydrosoluble et composition globale des extraits.*

Tableau I.

				Ac. aliph.		Ac. phéno.		H_3PO_4.	
Traitements...	1.	2.	3.	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
L_1 (frais)	4,65	31,95	12,90	2,1	5,1	0,06	0,14	3,1	7,3
L_2 (sec)	4,60	34,20	13,70	2,0	5,0	0,06	0,15	2,5	6,1
L_3 (préléssivé)	4,67	25,40	8,10	2,6	8,2	tr	0,01	0,8	2,5
L_4 (aérobie)	4,67	18,60	5,84	2,4	7,6	0,01	0,02	4,6	14,7
L_5 (anaérobie)	4,35	62,00	24,37	2,0	5,1	0,04	0,09	1,9	4,7
A_1M, mull	7,50	1,30	0,30	1,5	6,6	0,01	0,05	0,2	1,0
A_{01} (frais)	4,57	2,80	0,70	3,7	14,7	0,04	0,14	0,50	2,0
A_{02} (sec)	4,50	7,00	2,89	1,8	4,3	0,04	0,11	0,51	1,2
A_{03} (préléssivé)	4,10	2,40	0,62	1,7	6,5	0,02	0,07	0,70	2,7
A_{04} (aérobie)	4,00	2,50	0,86	3,3	9,5	0,02	0,05	0,88	2,55
A_{05} (anaérobie)	3,95	8,90	2,83	0,9	2,7	0,02	0,06	0,40	1,22
A_1P, hor. de transition...	3,90	1,40	0,58	2,8	6,7	0,05	0,11	1,00	2,41

1, pH; 2 et 3, matière totale et carbone hydrosolubles, en pour-mille par rapport à la matière sèche; *a* et *b*, pour-cent respectif des acides par rapport à la matière et au carbone hydrosolubles.

Quelques remarques essentielles méritent d'être soulignées :

— les litières de chêne sont beaucoup plus riches en matières hydrosolubles que celles de pin (teneur 7 à 10 fois plus élevée pour les premières);

— la composition et la richesse en acides organiques de cette matière hydrosoluble (exprimés en %) ne varient que dans des limites restreintes et ceci quel que soit le traitement précédant la percolation finale;

— l'amplitude des écarts augmente si les résultats sont exprimés par rapport au carbone soluble;

— la dessiccation et l'incubation anaérobie, préalables à la percolation, produisent des effets similaires se traduisant par une forte augmentation de la teneur en matières hydrosolubles;

— les taux des acides aliphatiques sont plus élevés que ceux de l'acide phosphorique pour la litière de pin; le cas inverse s'observe pour celle de chêne.

2° *Concentration des différents composants.* — Le tableau II donne la répartition quantitative des principaux éléments solubles identifiés dans tous les extraits, ceux-ci étant exprimés en microgrammes par gramme de matière sèche. Dans l'ordre : acide malique 1, citrique 2, oxalique 3, succinique 4, lactique 5, glucuronique et galacturonique 6, vanillique 7, *p*-hydroxybenzoïque 8, phosphorique 9.

TABLEAU II.

Traitements...	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
L_1 (frais)	115	135	107	138	113	50	8,2	10,1	953
L_2 (sec)	152	110	103	133	107	80	12,8	7,3	838
L_3 (préléssivé)	0	tr	85	268	275	40	tr	0,7	203
L_4 (aérobie)	0	22	90	155	125	0	0,5	0,9	859
L_5 (anaérobie	tr	89	87	461	230	tr	12,1	10,1	1156
A_1M mull	tr	tr	3	20 (4.+5.)		0	tr	0,15	3
A_{01} (frais)	9	15	12	23	17	27	0,64	0,37	14
A_{02} (sec)	11	21	18	34	27	13	1,58	1,56	36
A_{03} (préléssivé)	0	tr	8	18	14	tr	0,30	0,16	17
A_{04} (aérobie)	0	tr	13	32	27	10	0,26	0,17	22
A_{05} (anaérobie)	tr	7	9	29	32	0	0,89	0,86	346
A_1P, hor. de transition...	3	11	7	13 (4.+5.)		5	0,53	0,10	14

On peut dégager de l'examen de ce tableau les conclusions suivantes :

— la litière de chêne libère, dans tous les cas, beaucoup plus d'acides que la litière de pin, ceci confirme les résultats de Nykvist ([5]). La nature et les proportions relatives de ces acides sont très comparables dans les deux types d'extraits;

— l'incubation aérobie a pour effet essentiel de diminuer la concentration de certains acides aliphatiques, mais surtout des acides phénols; cette diminution est beaucoup plus accentuée dans le cas du mull, en raison de son activité biologique plus élevée;

— l'incubation en anaérobiose augmente la teneur en acides phénols; il en est de même pour l'acide phosphorique, avec un maximum pour le mor;

— un résultat essentiel apparaît par comparaison des litières et des horizons A_1 : si dans le mull, on ne retrouve que 1,4 % des acides solubilisés à partir de la litière de chêne, ce pourcentage atteint 45 % pour l'horizon A_1P du mor.

En conclusion, une litière de feuillu libère, en cours de décomposition, beaucoup plus de substances acides dites « podzolisantes » qu'une litière de pin sur podzol. Dans nos conditions de milieu (climat tempéré, milieu favorable), ces substances sont rapidement métabolisées ou insolubilisées,

et disparaissent dans les horizons A_1 des sols lessivés à mull, alors qu'elles persistent dans les A_1 des podzols; on peut imaginer que dans ces derniers sols, elles sont ensuite lessivées à travers les horizons minéraux où elles provoquent la podzolisation. La différence d'évolution entre les deux types de sols, sol brun lessivé à mull, sol podzolique, pourrait donc être liée à une différence d'activité microbiologique. Cette hypothèse s'avère partiellement vérifiée par le travail récent de Dommergues et Duchaufour [9]. Elle permettrait d'expliquer la possibilité de formation de podzols sous feuillus lorsque les conditions de milieu sont défavorables à l'activité biologique.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Conversey.

(2) C. Bloomfield, *Rep. Rothamst. exp. Sta.*, 1963, p. 226-239.

(3) P. Lossaint, *Ann. Agron.*, 10, 1959, p. 369-414 et 493-542.

(4) W. A. Delong et M. Schnitzer, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 19, 1955, p. 363-368.

(5) N. Nykvist, *Studia Forestalia Succica*, 3, 1963, p. 2-31.

(6) D. C. Withehead, *Nature*, 202, n° 4.930, 1964, p. 417-418.

(7) J. W. Muir, R. I. Morrison, C. J. Bown et J. Logan, *J. Soil Sc.*, (2), 15, 1964, p. 220.

(8) M. Metche, F. Jacquin, Q. H. Nguyen et E. Urion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1763-1765.

(9) Y. Dommergues et Ph. Duchaufour, *Science du Sol*, 1965 (sous presse).

(*C.N.R.S., Pédologie, E.N.S.A.N., Faculté des Sciences, Vandœuvre,*
B. P. n° 715, *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MYCOLOGIE. — *Caractères mycéliens et position taxinomique de* Clitocybe ectypa *(Fr.) F. Moreau.* Note (*) de M[lle] **Denise Lamoure**, présentée par M. Roger Heim.

Des caractères mycéliens remarquables d'*Armillaria mellea* : état haploïde des cultures polyspermes, luminescence, production de rhizomorphes ont été retrouvés chez *Clitocybe ectypa*, ce qui conduit l'auteur à proposer le transfert de cette espèce dans le genre *Armillaria*.

Cette espèce sphagnicole semble rare en Europe, notamment en France où elle a été signalée dans les Vosges (Quélet) (1), dans le Massif Central (M. Moreau et F. Moreau) (2), dans le Chablais (J. Favre) (3).

Nous l'avons récoltée en abondance en octobre dans la bordure sphagneuse du lac Luitel (Alpes françaises, massif de Belledonne). Le stipe était si profondément enfoui dans les mousses qu'il était souvent difficile d'en extraire la base; nous n'y avons pas vu les cordelettes mycéliennes signalées par Quélet et dont l'icone de Lange pourrait laisser soupçonner l'existence.

La description la plus récente qui ait été donnée de *C. ectypa* est celle de J. Favre (1939). A cette excellente étude morphologique et anatomique des carpophores nous n'ajouterons que la précision suivante : les boucles sont indiscutables au pied des basides (observation en contraste de phase), mais nous les avons vainement cherchées aux hyphes de la trame, ainsi qu'à celles des revêtements du chapeau et du pied.

Le mycélium est aisément obtenu en culture pure à partir des spores. Malgré l'emploi de milieux de culture variés parmi lesquels le milieu de Burgeff (4) est assez proche par son pH et sa faible minéralisation du milieu où fructifie *C. ectypa* dans la nature, l'état diploïde n'a jamais pu être observé : le mycélium d'origine polysperme est invariablement fait d'articles uninucléés à cloisons simples.

Le mycélium forme des rhizomorphes, d'abord blanchâtres lorsqu'ils s'enfoncent dans le milieu gélosé ou les carottes, puis d'un brun rougeâtre foncé lorsqu'ils se dressent dans l'air. La surface de ces rhizomorphes est hérissée de poils formés d'une file d'articles uninucléés. Sur milieu de Nobles, la croissance est rapide à 24°C; un abondant mycélium aérien, finement cotonneux et blanc pur, se développe d'abord autour de l'implantat; puis, entre le 7e et le 10e jour, apparaissent les premiers cordons qui se ramifient très rapidement; après 25 jours environ, la boîte de Pétri de 100 mm est pleine d'un réseau dense de rhizomorphes au sein du milieu gélosé, alors que la surface est recouverte d'une croûte brun rougeâtre faite d'articles cohérents, souvent engrenés en jeu de patience, à paroi épaisse pigmentée. Le mycélium produit de la laccase, mais pas de tyrosinase.

Un autre caractère remarquable du mycélium de *C. ectypa* est sa très forte luminescence. Elle est très sensible surtout dans les parties en croissance telles que le duvet aérien jeune ou les extrémités des rhizomorphes, plus faible ailleurs, voire même nulle au niveau de la croûte brune. A la suite des travaux de R. Heim et M. Jacques-Félix ([5]) sur *Armillaria mellea* (Vahl. ex Fr.) Kumm. et *Clitocybe tabescens* (Scop. ex Fr.) Bres., nous avons cherché à savoir si chez *C. ectypa* ce phénomène est influencé aussi par la concentration en sucre du milieu de culture. L'émission lumineuse est déjà sensible pour des mycéliums cultivés sur milieux ne contenant que 0,25 % de glucose et 0,50 % d'extrait de malt; sur milieux ne contenant que de l'extrait de malt, elle croît pour des concentrations allant de 1,25 à 2,5 %; au-delà et jusqu'à 4 %, il ne nous a pas été possible de percevoir une augmentation de l'intensité lumineuse. Toutefois, ayant cultivé parallèlement les mycéliums de *A. mellea*, *C. tabescens* et *C. ectypa*, il nous semble que celui de *C. ectypa* est, de loin, le plus fortement luminescent.

Il importe de souligner que *C. ectypa* partage avec les espèces lignicoles *A. mellea* et *C. tabescens* de nombreux caractères. Pour les carpophores, nous avons vérifié que chez les trois espèces, il n'y a de boucles qu'au pied des basides. Pour les cultures, le caractère commun le plus frappant — il se réalise constamment sur tous les milieux utilisés par nous — est l'état haploïde du mycélium polysperme : cet état est connu pour *A. mellea*, depuis les travaux de H. Kniep ([6]) pour *C. tabescens* depuis ceux de M. L. Fichet ([7]) et nous l'avons signalé plus haut pour *C. ectypa*. D'autres caractères, comme la production de rhizomorphes et la luminescence du mycélium, n'apparaissent que lorsque sont réunies plusieurs conditions, telles que température, nature des sucres entrant dans la composition des milieux de culture, ainsi que leur concentration. Nous ne pouvons citer ici tous les auteurs qui ont étudié l'influence de ces facteurs sur la production des rhizomorphes ou sur la luminescence chez *A. mellea* et *C. tabescens*. Mais il est intéressant de noter que chez *C. elegans* Heim, espèce tropicale que son auteur ([8]) rapproche de *C. tabescens*, R. Dadant ([9]) a observé en culture des mycéliums luminescents et produisant des rhizomorphes.

L'affinité de *C. tabescens* et *A. mellea* avait été reconnue par Quélet en tenant compte des seuls caractères des carpophores. D'autre part, Fries comparait déjà *C. ectypa* à *A. mellea*. La concordance de leurs caractères culturaux rend indiscutable l'étroite affinité de ces trois espèces tout en les éloignant des *Clitocybe*.

Il nous paraît évident qu'elles doivent être placées dans un genre indépendant. R. Singer ([10]) qui est de cet avis, a choisi le nom : *Armillariella* Karst. Or, si l'on admet, avec M. A. Donk ([11]) que le lectotype du genre *Armillaria* est *A. mellea*, les trois espèces dont il vient d'être question se nomment alors : *Armillaria mellea* (Vahl. ex Fr.) Kumm., *Armillaria tabescens* (Scop. ex Fr.) Emel, *Armillaria ectypa* (Fr., *Syst. myc.*, 80, 1821, ut *Agaricus ectypus*) comb. nov.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. L. Quélet, *Les champignons du Jura et des Vosges* (10e suppl. : *C. R. Ass. franç. Av. Sc.*, 9, 1881).

(2) M. Moreau et F. Moreau, *Bull. Soc. mycol. Fr.*, 45, 1929, p. 93-96.

(3) J. Favre, *Bull. Soc. mycol. Fr.*, 55, 1939, p. 196-220.

(4) Composition : eau distillée, 1000 ml; KH_2PO_4, 0,75 g; $CaCl_2$, 0,25 g; $MgSO_4$, H_2O, 0,25 g; $FeSO_4$, 0,1 g; pH ramené à 4,2 par quelques gouttes d'acide phosphorique; un brin de *Sphagnum* placé dans les tubes sert de support au mycélium.

(5) R. Heim et M. Jacques-Félix, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 167 et 258.

(6) H. Kniep, *Die Sexualität der niederen Pflanzen*, Iéna, 1928, 544 pages.

(7) M. L. Fichet, Diplôme d'Études supérieures (inédit), Lyon, 1961.

(8) R. Heim, *Rev. mycol.*, 28, 1963, p. 89-94.

(9) R. Dadant, *Rev. mycol.*, 28, 1963, p. 95-168.

(10) R. Singer, *The Agaricales in modern taxonomy*, Tucuman, 1949, 832 pages.

(11) M. A. Donk, *Bull. Bot. Garden*, Buitenzorg, série 3, 18, 1949, p. 271-402.

(*Laboratoire de Microbiologie et Mycologie de la Faculté des Sciences, 16, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e, Rhône.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de particules globulaires pédonculées à la surface des lamelles des chloroplastes.* Note (*) de M. **Raymond Bronchart**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des lamelles isolées de chloroplastes d'Épinard ont été colorées négativement par l'acide phosphotungstique. Des particules globulaires, de 90 Å de diamètre, sont visibles de profil sur les bords des lamelles; elles sont attachées à celles-ci par un mince pédoncule de 50 Å de long sur 40 Å de large.

En outre, sur la surface des lamelles, des rangements réguliers, en quinconce, de particules de même taille sont parfois visibles.

Ces éléments globulaires sont comparables, par leurs dimensions aux « particules élémentaires » décrites dans les mitochondries par divers auteurs.

Par contre, elles n'ont aucun caractère commun avec les particules décrites par Park et Pon dans les chloroplastes sous le nom de « quantasomes ».

Au cours de ces trois dernières années, plusieurs chercheurs ont mis en évidence une structure nouvelle à la surface des crêtes mitochondriales, qu'elles soient d'origine animale [(1) à (7)] ou végétale (8). Cette structure, visible après « coloration négative » de mitochondries isolées et non fixées, apparaît sous la forme de particules globulaires de 85 à 100 Å de diamètre, reliées aux membranes par un pédoncule de 50 Å de long et 30 à 40 Å de large.

Nous avons appliqué cette même technique de coloration à des lamelles isolées de chloroplastes d'Épinard.

Les plantes de *Spinacea oleracea* sont cultivées dans le Phytotron de Liège sous tubes fluorescents Phytor C. R. H. Lg. donnant une intensité de 4 500 lx.

Pour la préparation des lamelles de chloroplastes, nous avons utilisé une méthode analogue à celle de Park et Pon (9). Les chloroplastes, obtenus après centrifugation à 800 g d'un broyat de feuilles dans un tampon Tris, sont lavés une fois, puis remis en suspension dans le même tampon dilué

Explication des Figures.

Fig. 1 à 7. — Préparations de lamelles de chloroplastes d'Épinard colorées à l'acide phosphotungstique.

Fig. 1. — Aspect général de fragments de lamelles. Sur la surface des membranes, des alignements très réguliers de particules sphériques sont visibles en plusieurs endroits. En bordure de la lamelle, des particules de même diamètre sont rangées à des intervalles réguliers. (G × 100 000.)

Fig. 2. — Autre aspect d'un fragment de lamelle. Remarquer la régularité de la disposition des particules sur les bords de la membrane. (G × 105 000.)

Fig. 3 et 4. — Autres exemples. Les pédoncules reliant les particules globulaires à la lamelle sont visibles à certains endroits. Sur la surface de la membrane, quelques particules éparses sont bien mises en évidence par le colorant. (G × 160 000.)

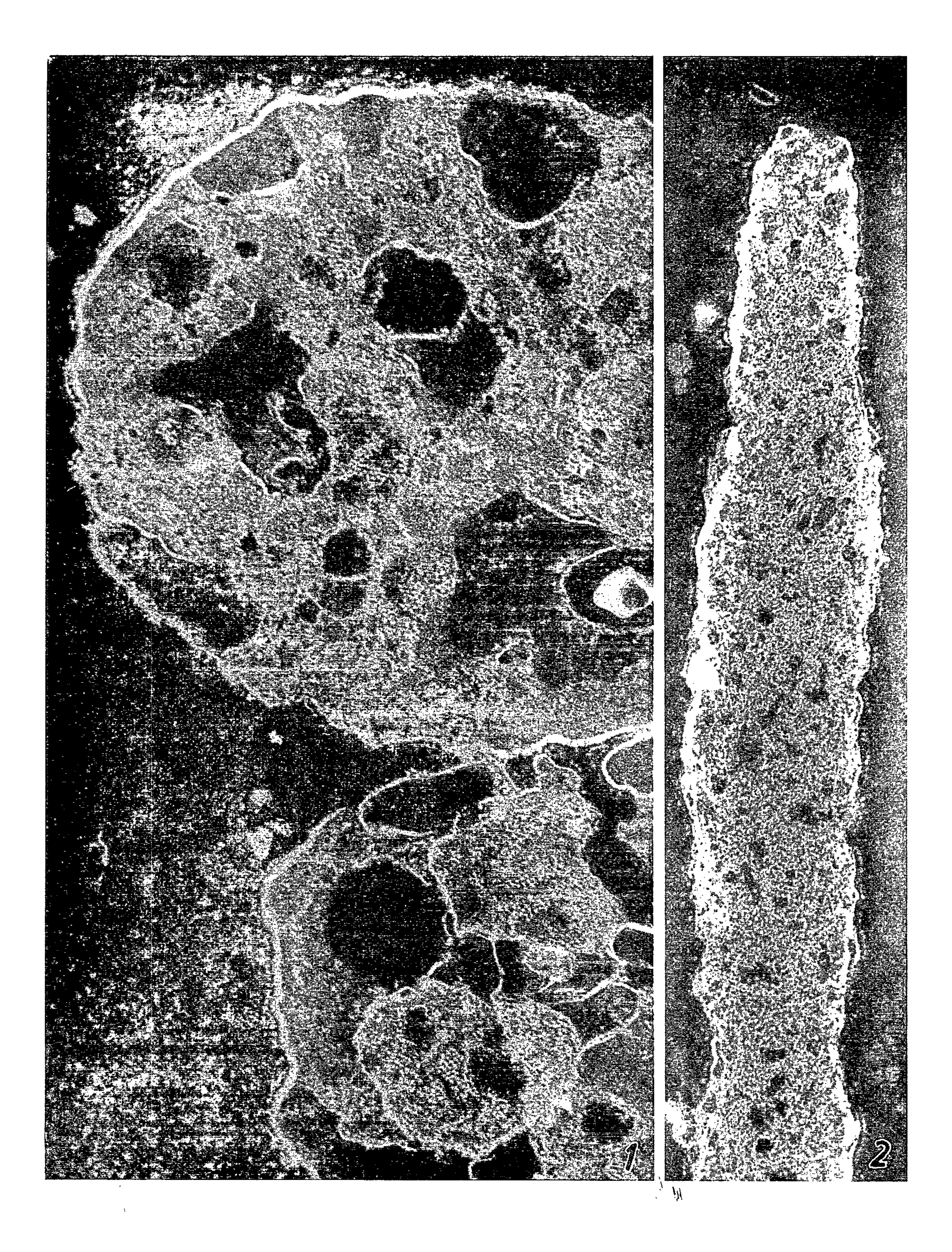
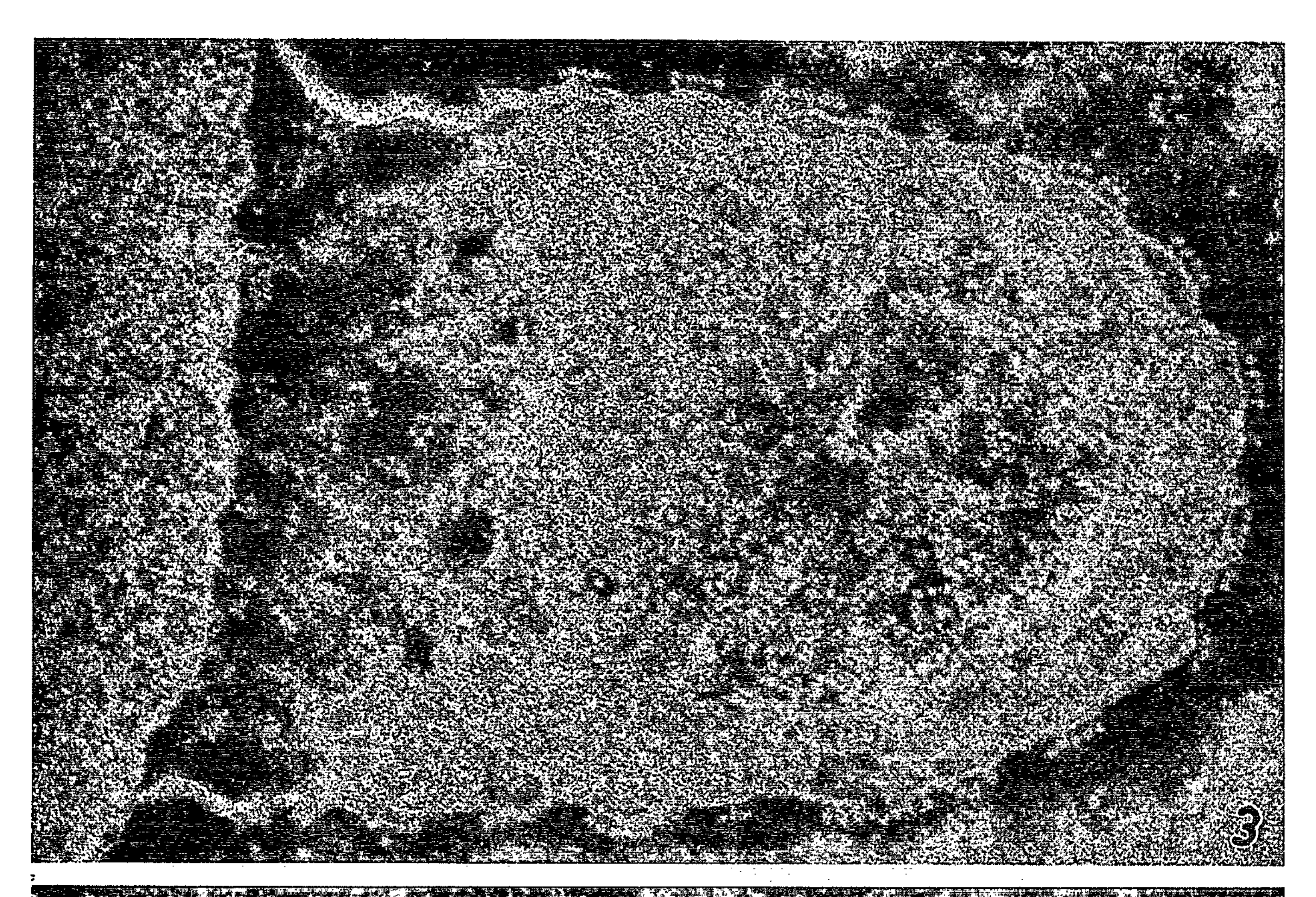
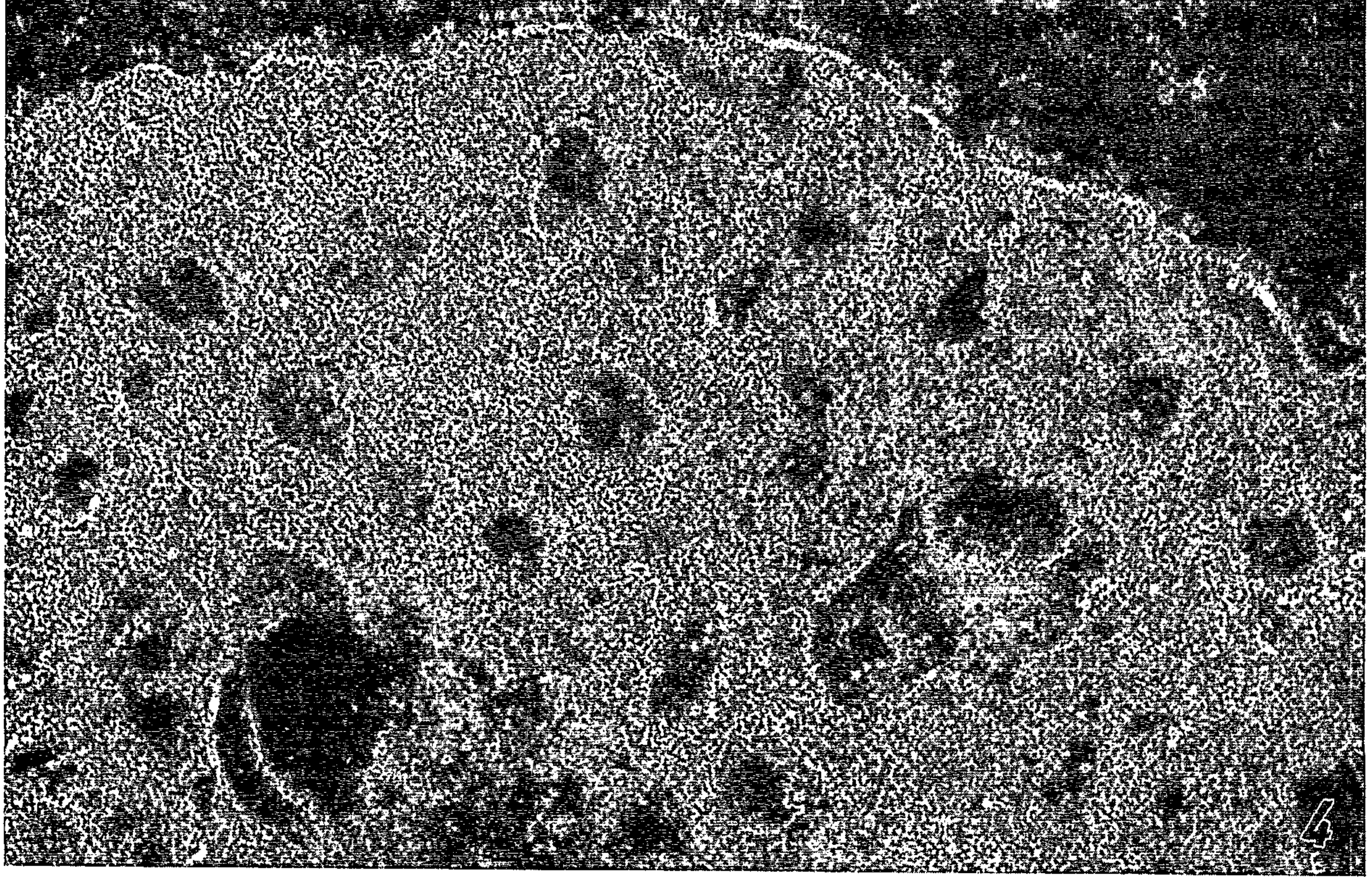

1
2

PLANCHE II.





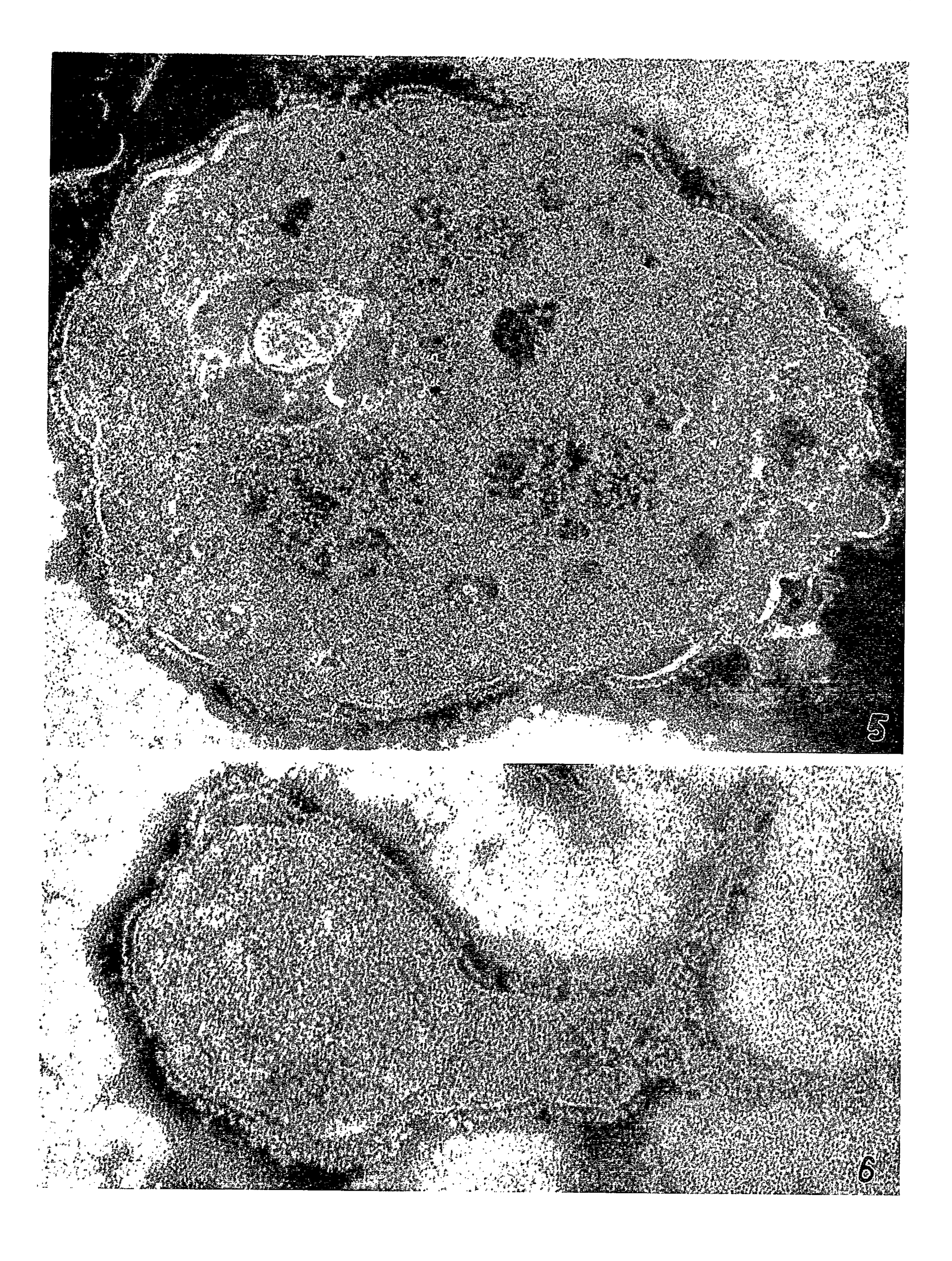

5
6

Planche IV.

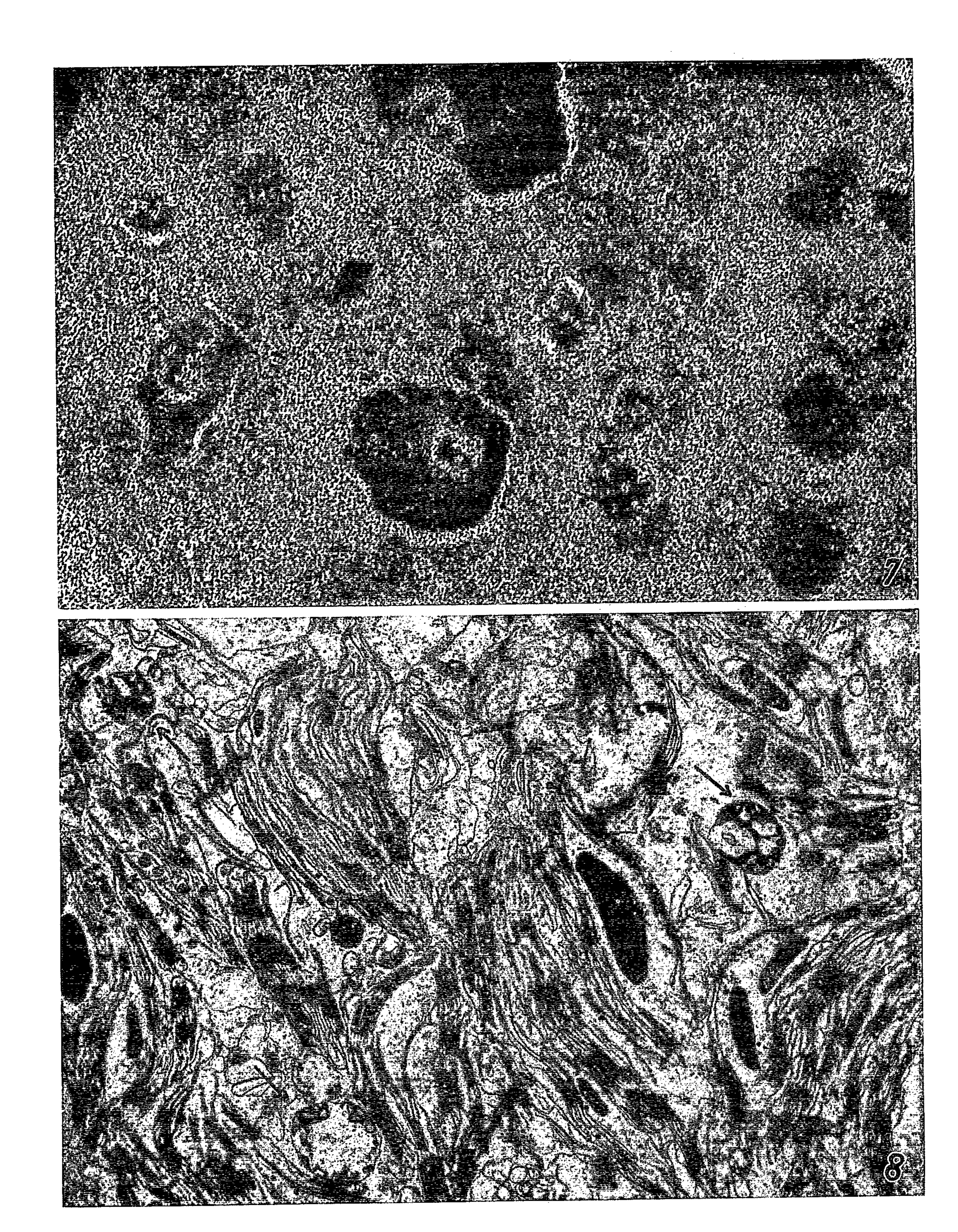


Fig. 5. — Disposition très régulière des particules sur la périphérie du fragment de lamelle. (G × 160 000.)

Fig. 6. — Aspect particulier, rarement rencontré, d'un fragment de lamelle. (G × 180 000.)

Fig. 7. — Portion de surface lamellaire. Quelques alignements réguliers de particules sont visibles; elles n'apparaissent pas homogènes, mais constituées de plusieurs sous-unités. (G × 200 000.)

Fig. 8. — Section dans le culot lavé de chloroplastes. Ceux-ci ont perdu leur enveloppe limitante, mais le système lamellaire est bien conservé; les grains d'amidon sont restés en place. Les flèches indiquent les organites les plus fréquemment rencontrés à côté des chloroplastes; ils pourraient correspondre à des mitochondries très altérées. (G × 12 000.)

quatre fois. Ils sont alors soumis aux ultrasons, pendant 60 s, dans un oscillateur sonique « Raythéon » d'une fréquence de 10 kc/s et d'une puissance de 250 W. Par centrifugation à 12 000 g, on obtient un culot vert de lamelles; elles sont lavées une fois et enfin mises en suspension dans 1 ml d'eau distillée désionisée. Le mélange de la suspension de lamelles et de l'acide phosphotungstique (solution à 2 %, pH 7,0) est fait sur les grilles qui sont laissées à sécher à la température ambiante.

Les images obtenues au microscope électronique (*fig.* 1 à 6) montrent des fragments de lamelles, de forme très souvent circulaire, ayant de 0,3 à 1,2 μ (en moyenne de 0,9 μ) de diamètre. Les bords de ces lamelles sont hérissés de minces pédoncules portant chacun une particule globulaire à leur extrémité. Ces particules sont très régulièrement espacées; la distance de centre à centre est de 100 Å.

Le diamètre des particules est de 90 Å; la hauteur du pédoncule est de l'ordre de 35 à 50 Å, sa largeur de 30 à 40 Å.

Plus rarement, on peut voir, sur la surface même des lamelles, des alignements réguliers d'éléments arrondis ayant 90 Å de diamètre. Lorsque plusieurs files sont visibles en un même endroit, on constate que, d'une file à l'autre, les particules alternent entre elles, de sorte qu'elles paraissent rangées en quinconce.

A plus fort grandissement, on peut voir que ces particules sont constituées de plusieurs sous-unités (*fig.* 7).

La similitude d'aspect entre les particules de chloroplastes et celles de mitochondries est telle qu'il est permis de se demander si nos images ne seraient pas, en fait, obtenues à partir de fragments de mitochondries. Remarquons immédiatement que les fragments de lamelles observés sont toujours de grandes dimensions et ont souvent un aspect circulaire, ce qui fait penser à des disques granaires (0,6 μ de diamètre); ils n'ont jamais l'aspect rubané de crêtes mitochondriales.

Néanmoins, nous avons réalisé des coupes fines dans le culot lavé de chloroplastes. La figure 8 montre que les chloroplastes sont les organites les plus abondants. Généralement, ils ont perdu leur enveloppe extérieure,

mais le système lamellaire est bien conservé et encore cohérent à tel point que les grains d'amidon sont restés en place.

A côté des chloroplastes, on trouve quelques éléments plus petits, très fortement osmiophiles. Ils pourraient peut-être correspondre à des mitochondries profondément altérées. Si c'est le cas, la surface étalée de leurs crêtes est très faible comparativement à celle des lamelles des chloroplastes; à l'observation, celles-ci apparaîtront avec une fréquence beaucoup plus élevée.

Ces faits nous permettent d'affirmer que nos observations concernent réellement le système lamellaire des chloroplastes.

Des lamelles isolées de chloroplastes d'Épinard ont déjà été examinées en microscopie électronique par Park et Pon en 1961 [9]. Sur un cliché publié à maintes reprises [[9] à [13]], ces auteurs montrent des alignements réguliers de particules subsphériques qui ont été appelées « quantasomes » par Calvin [10]. Ces particules ont 200 Å de largeur sur 100 Å de hauteur et ne sont pas pédonculées, mais partiellement incluses dans la lamelle.

Les particules que nous avons observées ne correspondent donc pas à celles décrites par Park et Pon, ni par leurs dimensions, ni par leurs formes. Quant à la localisation des particules, alors que Park et Pon croient pouvoir affirmer que les quantasomes sont localisés uniquement à la face interne des thylakoïdes, nous ne pouvons pas, dans le cas des particules pédonculées que nous avons observées, être aussi catégorique que ces auteurs.

Si les particules rangées en quinconce à la surface des lamelles sont semblables à celles vues de profil et qui sont pédonculées (leurs dimensions propres et les distances de centre à centre sont identiques), nous devons admettre que toute la surface des lamelles est recouverte de particules pédonculées, du moins avant les manipulations.

Dans ce cas, étant donné d'une part, les dimensions des particules plus leurs pédoncules (150 Å) visibles après coloration négative et d'autre part, l'épaisseur des lamelles (60 Å) et des thylakoïdes (180 Å) après fixation et section des chloroplastes, il n'est pas possible d'imaginer que les particules globulaires pédonculées sont attachées *telles quelles* à la surface des lamelles, que ce soit vers l'intérieur ou vers l'extérieur des thylakoïdes; à moins qu'un tassement important des tissus n'ait lieu au moment de la confection des coupes.

Actuellement, il ne nous est pas possible de donner une interprétation plus complète permettant de relier entre eux l'aspect des lamelles de chloroplastes après coloration négative et celui obtenu après fixation et section du matériel.

Le problème reste entier également quant à la fonction biochimique des particules que nous avons observées. La question n'est d'ailleurs

pas résolue non plus pour les mitochondries et fait actuellement l'objet de vives controverses [(7) et (4), (5), (6)].

La similitude, d'un point de vue morphologique, entre les particules de chloroplastes et celles de mitochondries pourrait faire penser qu'elles sont responsables d'un processus biochimique similaire chez les chloroplastes et les mitochondries.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) H. FERNANDEZ-MORAN, *Circulation*, 26, 1962, p. 1039.
(2) D. F. PARSONS, *Science*, 140, 1963, p. 985-987.
(3) W. STOECKENIUS, *J. Cell Biol.*, 17, 1963, p. 443-454.
(4) B. CHANCE et D. F. PARSONS, *Science*, 142, 1963, p. 1176-1180.
(5) J. T. STASNY et F. L. CRANE, *Exp. Cell Res.*, 34, 1964, p. 423-426.
(6) J. T. STASNY et F. L. CRANE, *J. Cell Biol.*, 22, 1964, p. 49-62.
(7) H. FERNANDEZ-MORAN, T. ODA, P. V. BLAIR et G. E. GREEN, *J. Cell Biol.*, 22, 1964, p. 63-100.
(8) M. J. NADAKAVUKAREN, *J. Cell Biol.*, 23, 1964, p. 193-195.
(9) R. B. PARK et N. G. PON, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 1-10.
(10) M. CALVIN, *Science*, 135, 1962, p. 879-889.
(11) R. B. PARK et N. G. PON, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 105-114.
(12) R. B. PARK in *La Photosynthèse* (*Colloques internationaux du C. N. R. S.*, n° 119, 1963, p. 357-370).
(13) R. B. PARK in *The General physiology of cell specialization*, par D. MAZIA et A. TYLER Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1963, p. 210-222.

(*Université de Liège, Institut de Botanique,*
3, *rue Fusch*
et *Laboratoire de Biochimie-Microscopie électronique.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'expression de l'intersexualité dans les étamines tératologiques et normales des Angiospermes.* Note (*) de MM. **Pierre Gavaudan** et **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

Développé ou réduit, l'appendice apical du connectif est homologue du complexe style-stigmate et sa présence correspond à un phénomène d'intersexualité chez le sporophylle mâle.

L'étude de très nombreuses fleurs de *Cratægus oxycantha* L. *flore pleno* nous a révélé la présence très régulière d'étamines plus ou moins anormales, qui peuvent être classées en deux catégories principales. Dans la première catégorie nous rangeons les étamines simplement foliarisées, porteuses de sacs polliniques plus ou moins développés sur un connectif très élargi en limbe foliaire possédant ou non un pétiole représentant le filet (*pl.* 1, *fig.* 1). Dans la seconde catégorie nous rangeons les étamines dont la morphologie, plus ou moins carpelloïde, est toujours caractérisée par la présence d'un connectif et d'un filet extrêmement élargis en lame plus ou moins concave (*pl.* 1, *fig.* 2, 4 et 6). On doit considérer ces étamines comme des pièces mâles féminisées. En effet, ces étamines modifiées possédaient à la fois des sacs polliniques dont le degré de développement était variable et un connectif porteur d'un appendice dont les dimensions atteignaient dans les cas extrêmes le quart ou le tiers de la longueur des pièces. A son degré de développement le plus poussé, cet appendice apical était un véritable style surmonté d'un stigmate identique aux organes homologues des carpelles normaux (*pl.* 1, *fig.* 4 et 5).

Notons que Godron [cité par Vuillemin (1), *loc. cit.*, p. 57)] observa des étamines modifiées chez le *Cratægus oxyacantha* L. *flore pleno.* Fixé dans le génome d'une variété, ce cas d'intersexualité tératologique de l'étamine apparaît lié à la duplicature des pièces florales. La régularité de la construction et de l'étagement des parties mâle et femelle excluait entièrement toute possibilité de confusion avec une fasciation accidentelle de deux pièces appartenant à deux sexes différents.

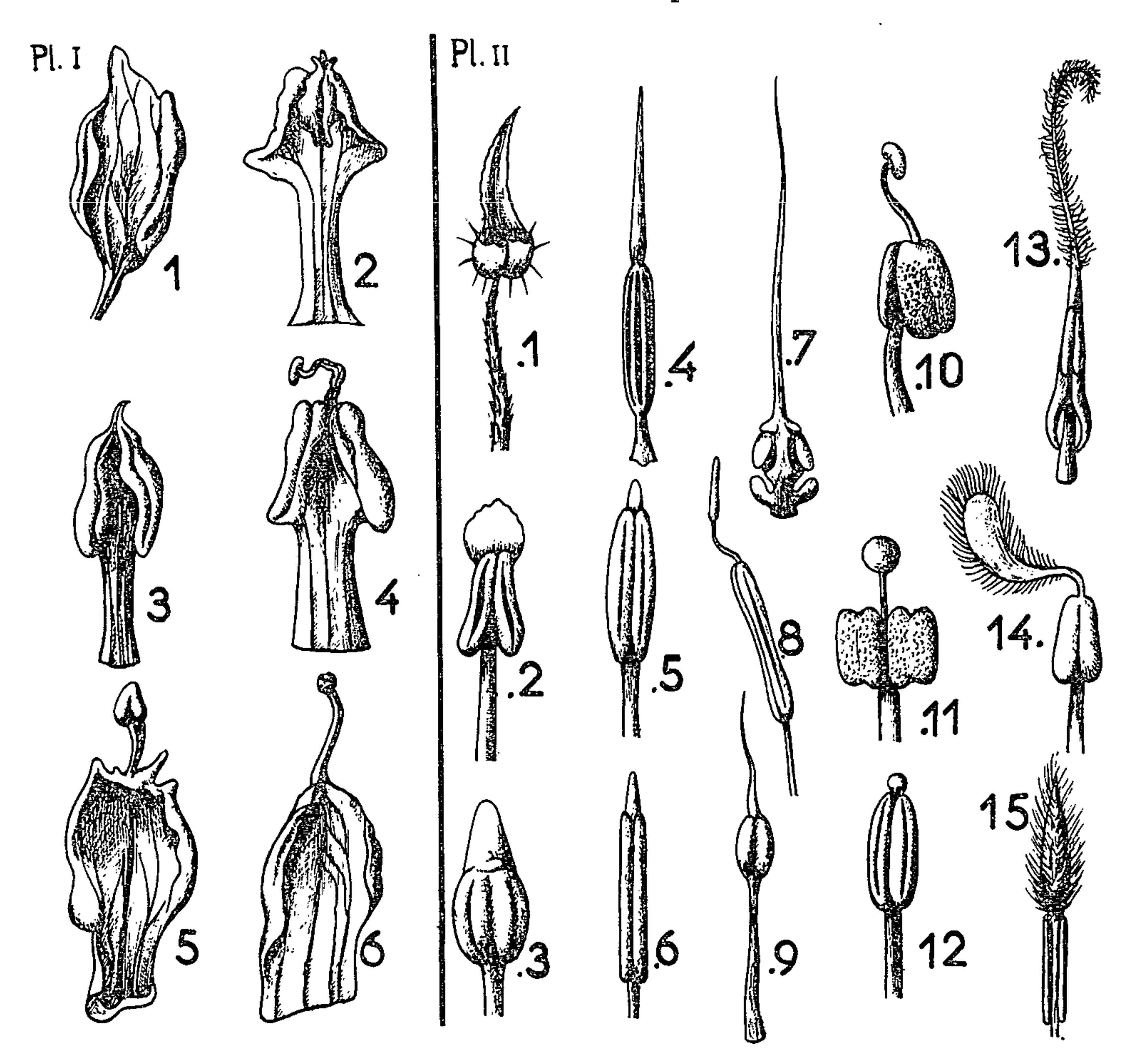
On trouve dans la bibliographie des cas tératologiques un assez grand nombre d'exemples de transformations fortuites, plus ou moins complètes, d'étamines en carpelles. Parmi les cas les plus classiques, citons celui de *Sempervivum tectorum* observé initialement par Mohl (2) et dont l'étude détaillée a été reprise par l'un de nous [Dupuy (3)]. Il faut également mentionner les observations de Molliard (4) qui, chez *Petunia*, a établi l'homologie entre l'ovule et le massif pollinique, ainsi que les nombreux cas connus de pistillodie des étamines, et les travaux récents de Leinfellner (5) sur le gynostamen de *Tofieldia calyculata.*

La signification des cas tératologiques est tout à fait évidente, et l'intersexualité est le fruit d'un déséquilibre de la balance des facteurs conditionnant le signe de la sexualisation au cours du développement.

De son côté l'étamine normale possède souvent diverses particularités morphologiques parmi lesquelles l'existence d'un prolongement du connectif plus ou moins important n'est pas la moins remarquable; ce dernier montre

une riche variabilité selon les espèces. Nous proposons de considérer ce prolongement apical du connectif comme une expression de l'intersexualité, analogue à celle des cas tératologiques, encore qu'elle soit plus discrète.

Il y a déjà de nombreuses années, l'un de nous [Gavaudan ([6])], a souligné que certaines structures staminales sont liées à l'hermaphroditisme constitutionnel des Angiospermes. Nous avons procédé à l'établissement d'un



nouveau recensement qui n'a pas la prétention d'être complet. Ce travail nous a conduit à distinguer 225 espèces réparties dans 108 familles de Dicotylédones et de Monocotylédones. Nous avons classé les divers types d'appendices apicaux en quelques catégories qui introduisent l'idée de l'existence d'une série dans la modulation qualitative et dans la gradation quantitative de la réalisation morphologique de ces organes.

1° Appendice foliarisé : *Scolopia luzonensis* (Flacourtiacées) (*pl.* 2, *fig.* 2), *Cevallia sinuata* (Loasacées), *Humiria arenaria* (Humiriacées) (*pl.* 2, *fig.* 1), *Carica heterophylla* (Caricacées) (*pl.* 2, *fig.* 3), *Vinca major* (Apocynacées), *Viola* (Violacées).

2° Appendice acuminé moyennement développé : *Eupomatia Laurina* (Eupomatiacées), *Glœospermum sphærocarpum* (Violacées), *Erisma laurifolium* (Vochysiacées), *Callisthene minor* (Vochysiacées) (*pl.* 2, *fig.* 5), *Protea latifolia* (Proteacées), *Royena lucida*

(Ebenacées), *Eriostemon lanceolatus* (Rutacées), *Thunbergia vogeliana* (Acanthacées), *Begonia ferruginea* (Begoniacées), *Eupatorium purpureum* (Composées) (*pl.* 2, *fig.* 6).

3° Appendice apical très allongé et constituant parfois la partie la plus importante de l'étamine : *Stemona tuberosa* (Roxburghiacées) (*pl.* 2, *fig.* 4), *Nelumbo lutea* (Nymphæacées) (*pl.* 2, *fig.* 8), *Doryphora sassafras* (Monimiacées) (*pl.* 2, *fig.* 7), *Himantandra belgraveana* (Himantandracées), *Dipterocarpus gracilis* (Dipterocarpacées), *Acrandra laurifolia* (Myrtacées) (*pl.* 2, *fig.* 9).

4° Appendice du connectif adénoïde stipité ou sessile : *Doona zeylanica* (Dipterocarpacées), *Calycanthus floridus* (Calycanthacées), *Itea virginica* (Saxifragacées) (*pl.* 2, *fig.* 12), *Elephantorrhiza Burchellii* et *Dichrostachys* (Mimosacées) (*pl.* 2, *fig.* 11), *Adenandra fragrans* (Rutacées) (*pl.* 2, *fig.* 10), *Verbena sulfurea* (Verbenacées).

5° Appendice du connectif souvent hirsute et a aspect de style plumeux : *Crowea saligna* (Rutacées), *Pentamera sumatrana* (Asclepiadacées) (*pl.* 2, *fig.* 14), *Adenium Honghel* (Apocynacées), *Nerium oleander* (Apocynacées) (*pl.* 2, *fig.* 13), *Unona odorata* (Anonacées) (*pl.* 2, *fig.* 15).

Dans un très grand nombre de familles, l'intersexualité apporte ainsi la trace de son influence dans la construction de très nombreuses étamines. Sous ses formes les plus développées, l'appendice apical du connectif apparaît nettement homologue du complexe style-stigmate. Sa réalisation, dans la série qui vient d'être citée, s'effectue de façon plus ou moins accentuée, tout comme dans les cas tératologiques que nous avons étudiés chez les *Cratægus* à fleurs doubles. Dans les cas tératologiques, l'appendice montre tous les termes de passage, depuis la forme la plus fruste, jusqu'au style-stigmate parfait. La série naturelle peut être mise en parallèle avec la série tératologique, ce qui permet d'affirmer la valeur sexuelle de l'appendice du connectif de toutes les étamines. Une telle conclusion obligera à reviser un peu l'idée conventionnelle qu'on se fait classiquement de la pièce sexuelle mâle de la fleur des Angiospermes. Aussi bien dans le carpelle que dans l'étamine, le style et le stigmate d'une part, l'appendice du connectif de l'autre, sont des parties stériles de sporophylles rigoureusement homologues; l'évolution a profité de cette particularité qui, dans le sexe femelle, est orientée vers la réception du pollen et la conduction des noyaux fécondateurs.

On ne s'étonnera pas de cette tendance des étamines à l'intersexualité, car cette dernière apparaît comme foncière chez les Angiospermes à réalisation sexuelle entièrement diplophénotypique. Ne la voyons-nous pas s'exprimer fondamentalement dans la nature morphologique ambiguë des sporophylles mâles et femelles où la diplophyllie et la peltation sont indissolublement liées sur le plan ontogénique ? Enfin, la réalisation définitive du signe du gamète est elle même parfois équivoque, comme le montrent l'existence de microspores se développant en sacs embryonnaires [Stow (7)], ainsi que la persistance des polarités nucléaires opposées qui s'expriment dans la fusion des noyaux polaires du sac embryonnaire.

Dans sa tentative d'explication de la présence de l'appendice du connectif, Parkin (8) n'a pas été au-delà de l'idée d'un système vestigial exprimant la valeur sporophyllienne de l'étamine. Basée sur la physiologie de la sexua-

lité notre hypothèse, identifiant ce dispositif au complexe style-stigmate, a l'avantage de se prêter à des vérifications systématiques fondées sur la tératologie et éventuellement sur l'expérimentation.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. VUILLEMIN, *Les anomalies végétales, leurs causes biologiques*, 1926, p. 57.
(2) H. MOHL, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 8, 1837, p. 50-75.
(3) P. DUPUY et M. GUEDÈS, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 282-296.
(4) M. MOLLIARD, *Rev. gén. Bot.*, 8, 1896, p. 273-283.
(5) W. LEINFELLNER, *Oster. Bot. Z.*, 109, 1962, p. 1-17.
(6) P. GAVAUDAN et G. DEBRAUX, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2352.
(7) STOW, *Cytologia*, 1, 1930, p. 417-439 et 5, 1934, p. 88-108.
(8) J. PARKIN, *Phytomorphologia*, 1, 1951, p. 1-8.

(*Faculté des Sciences de Poitiers, Station biologique de Beau-Site, Laboratoire de Morphologie végétale expérimentale.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de fleurs surnuméraires sur des énations basilaires de la face ventrale des tépales chez le* Galtonia candicans *Decne.* Note (*) de MM. **Michel Guyot** et **Pierre Dupuy**, transmise par M. René Souèges.

Des fleurs surnuméraires insérées sur des énations basilaires de la face ventrale des tépales externes du *Galtonia* démontrent l'existence d'un gradient de sexualisation dans l'inflorescence, l'homologie entre le calice et le gynécée et la possibilité d'une production de proliférations à symétrie axiale à partir d'énations comparables aux paracorolles.

L'inflorescence du *Galtonia candicans* Decne (Liliacées) est une grappe simple dont les fleurs s'épanouissent à partir de la base. Elles sont insérées à l'aisselle de bractées verdâtres, peu différentes des tépales du point de vue morphologique.

Au cours de l'automne des années 1963 et 1964 nous avons observé l'apparition de petites fleurs développées ventralement sur la base des tépales externes des fleurs de la partie supérieure de certaines inflorescences.

Alors que le périanthe normal, globuleux, est composé de six tépales blancs assez longuement unis, les tépales externes des fleurs anormales s'individualisaient presque complètement et conservaient la couleur verdâtre des bractées. Les verticilles plus internes n'étaient, par contre, pas modifiés.

La face ventrale de chaque tépale est normalement pourvue, à quelques millimètres au-dessus de l'insertion de l'étamine, d'un léger bourrelet non vascularisé, qui, dans les trois tépales externes des fleurs anormales, pouvait produire une courte lame terminée par une ou plusieurs petites fleurs (*fig.* 1).

L'un de nous, avec Gavaudan, a déjà décrit une anomalie du même type, induite expérimentalement chez le *Lilium candidum* L. [1].

Parmi ces petites fleurs surnuméraires, les premières, formées au niveau des fleurs inférieures, étaient à sexualisation femelle prédominante (*fig.* 6) : leur périanthe était composé de tépales carpelloïdes terminés par des papilles stigmatiques, porteurs d'ovules plus ou moins normaux à insertion submarginale (*fig.* 8 et 9); parfois leur androcée présentait des pièces hermaphrodites. Certaines de ces fleurs, réduites, ne comportaient que des pièces carpelloïdes ovulifères.

Dans les fleurs plus proches du sommet, les petites fleurs surnuméraires présentaient au contraire une régression marquée de la sexualisation femelle (*fig.* 5) : les pièces périanthaires étaient normales et l'androcée était constitué d'étamines normales et de pièces mâles foliarisées (*fig.* 3) ou diplophylles (*fig.* 10) ou encore hermaphrodites (*fig.* 2) au voisinage du gynécée réduit en général.

L'organisation de ces petites fleurs surnuméraires, nées sur la base des tépales, révèle donc, au niveau de l'inflorescence du *Galtonia*, l'existence d'un certain gradient de sexualisation qui n'est pas évident normalement.

Ce gradient, qui fait succéder des fleurs à prédominance mâle à des fleurs à prédominance femelle, est comparable à ceux qu'on peut rencontrer dans les inflorescences de fleurs monoïques d'Aracées par exemple, ou dans certaines inflorescences virescentes [Guyot (2)].

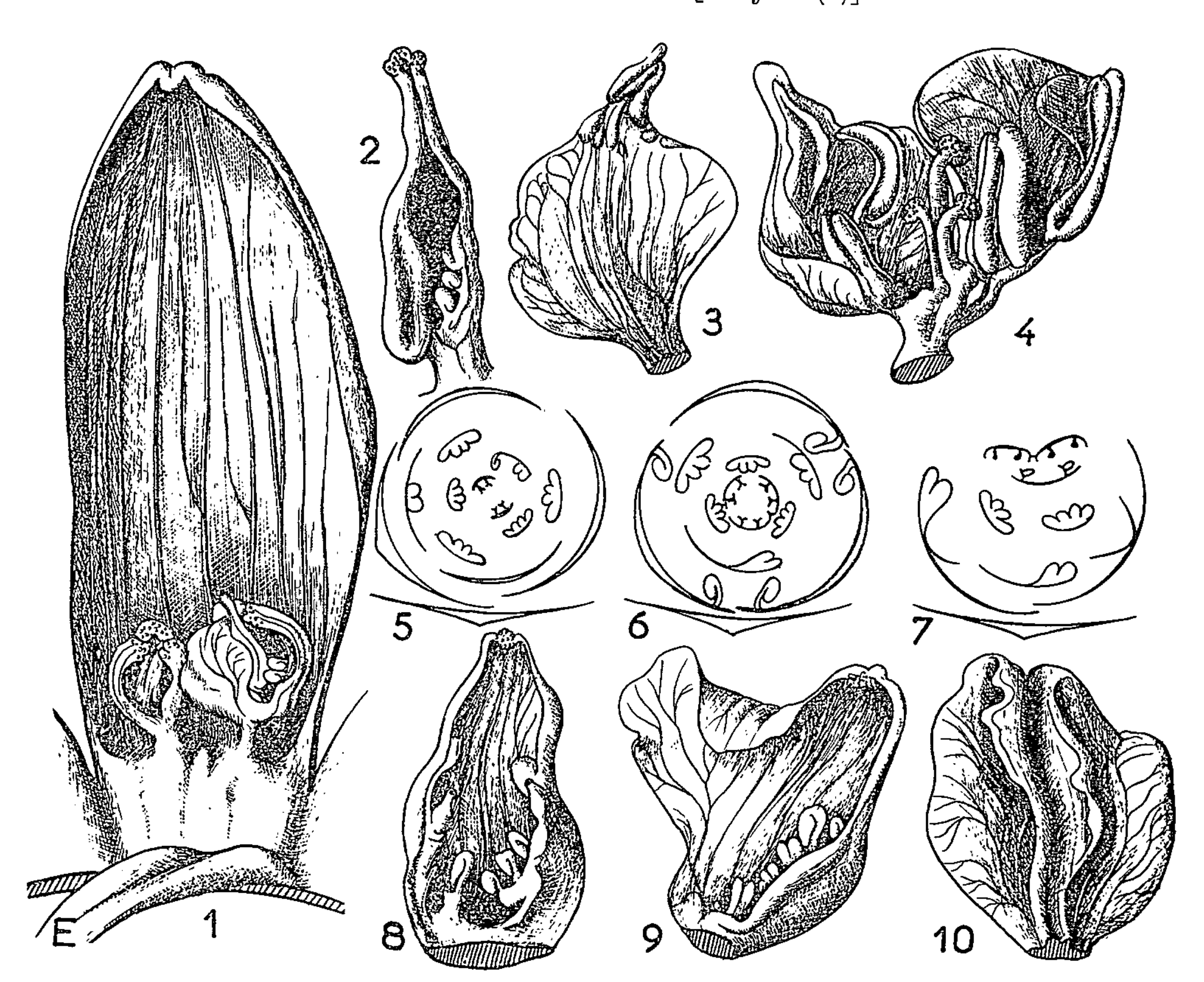


Fig. 1. — Tépale externe de *Galtonia candicans* montrant la formation de petites fleurs surnuméraires à sa base. L'étamine normale (E) a été rabattue en avant. Les figures 2 à 10 représentent des détails de petites fleurs du même genre (× 2).

Fig. 2. — Pièce mixte de la fleur représentée par le diagramme de la figure 5, portant des sacs polliniques à gauche et des ovules à droite (× 5).

Fig. 3. — Staminode de fleur surnuméraire (× 4).

Fig. 4. — Fleur surnuméraire incomplète, à gynécée déjeté latéralement. Son diagramme est représenté sur la figure 7 (× 6).

Fig. 5, 6 et 7. — Diagrammes de petites fleurs surnuméraires, pour lesquelles le tépale, à la base duquel elles sont insérées, tient lieu de bractée. La figure 5 correspond à une fleur à sexualisation mâle prédominante; la figure 6 à une fleur à sexualisation femelle prédominante; la figure 7 à la fleur incomplète dessinée sur la figure 4; la pièce externe droite est un tépale diplophylle.

Fig. 8 et 9. — Tépales carpelloïdes de la fleur représentée par le diagramme de la figure 6. Ces tépales portent des ovules plus ou moins normaux, à insertion submarginale; des papilles stigmatiques sont nettement visibles à leur sommet; le tépale de la figure 9 est pétaloïde du côté gauche (× 4).

Fig. 10. — Tépale diplophylle de petite fleur surnuméraire (× 4).

D'autre part, l'existence de tépales carpelloïdes ovulifères constitue un nouvel exemple d'homologie entre le calice et le gynécée à rattacher à ceux décrits par Gavaudan [3] dans les surfleurs, dans les fleurs virescentes [4] et chez le *Physalis Alkekengi* [[5], [6]].

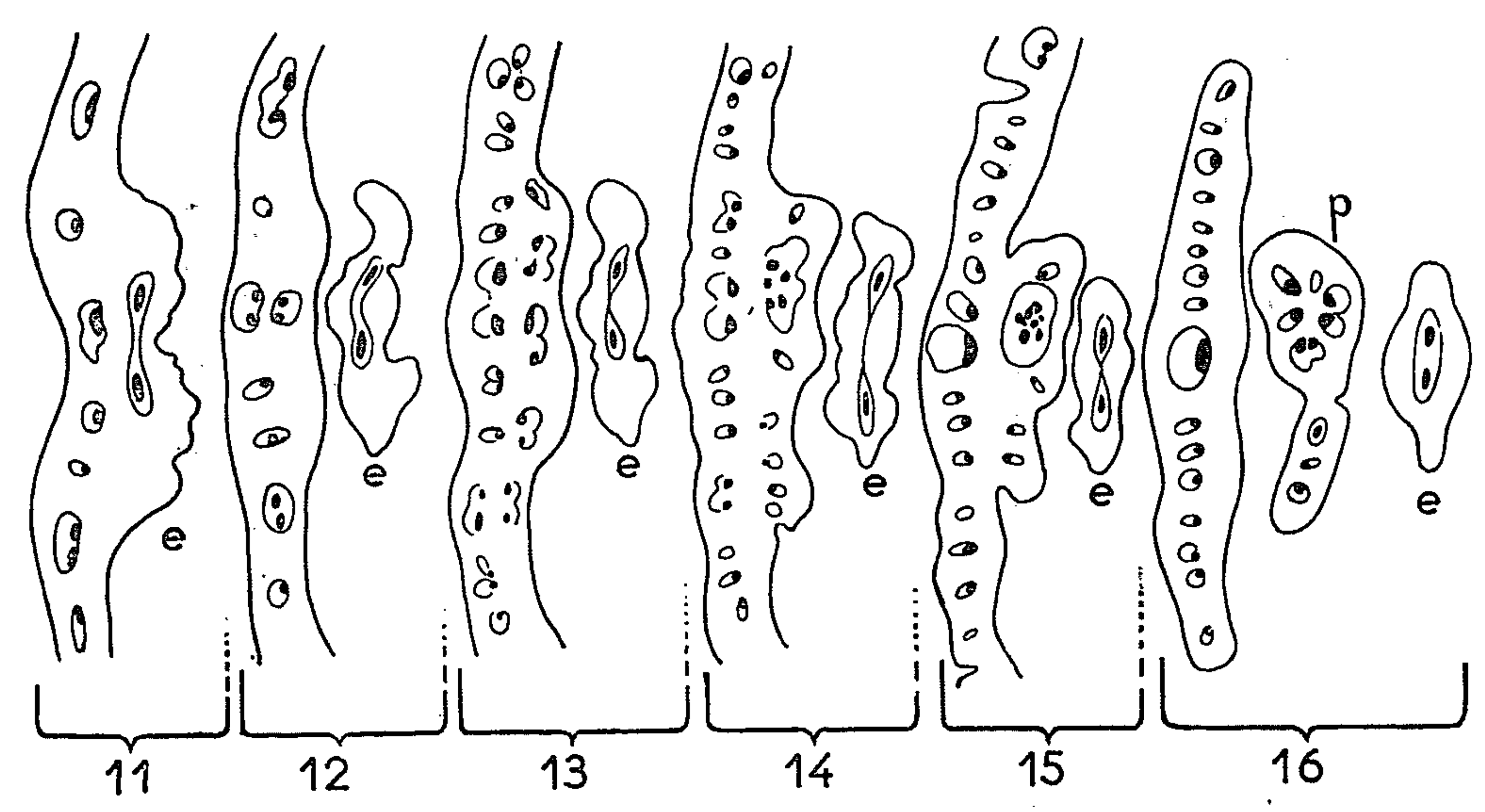


Fig. 11 à 16. — Représentation schématique d'une série de coupes effectuées de bas en haut, dans la partie inférieure d'un tépale, montrant la naissance du filet de l'étamine (e), puis la formation de la lame ventrale, enfin la réorganisation d'une partie du système vasculaire de cette lame en un pédoncule floral (p) de petite fleur surnuméraire. La vascularisation de la lame ventrale est inverse : les pôles ligneux des faisceaux sont tournés vers l'extérieur de la fleur.

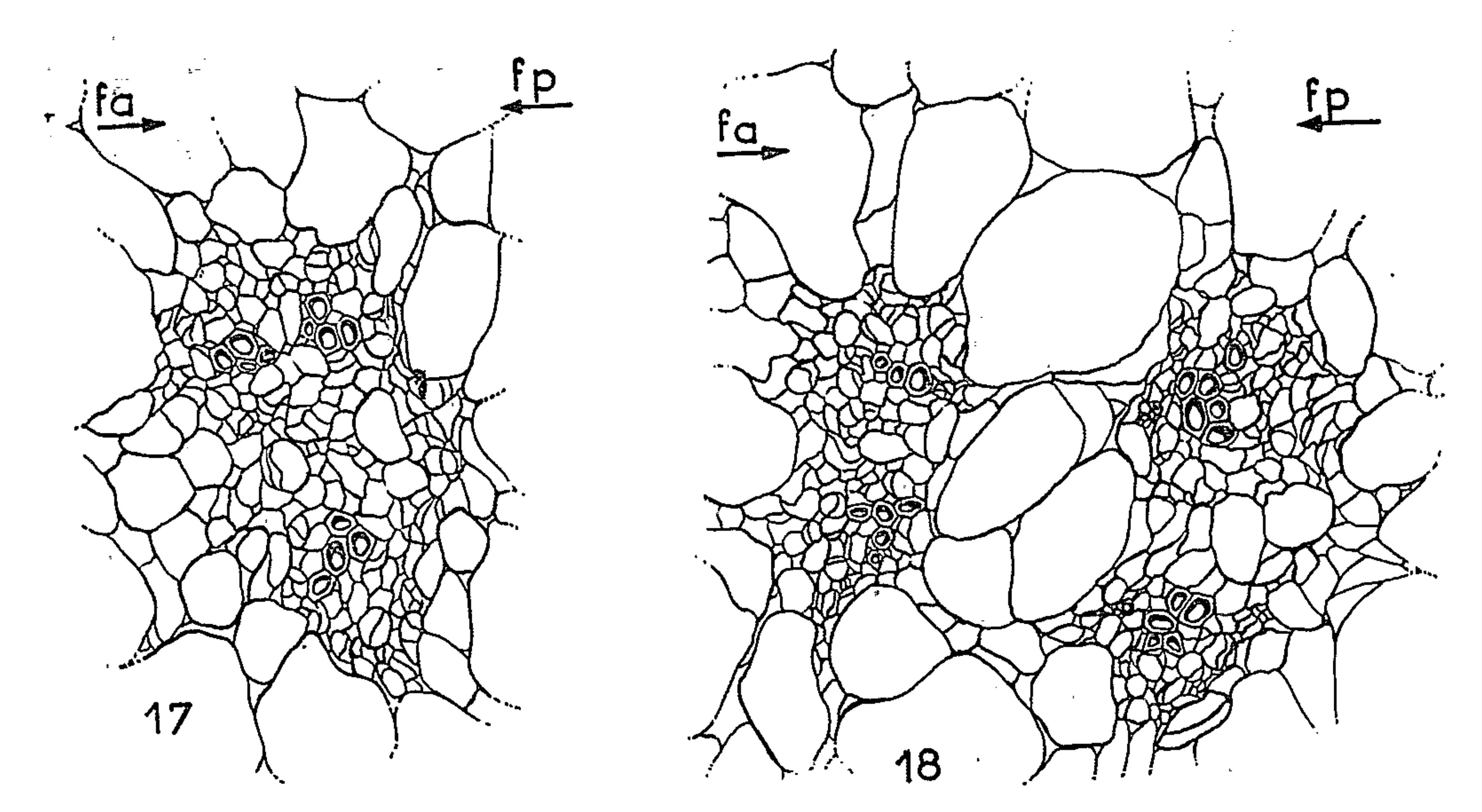


Fig. 17. — Détail d'un faisceau de la base du tépale (fa, face antérieure du tépale; fp, face postérieure).

Fig. 18. — Détail du même faisceau à un niveau supérieur, montrant comment s'isolent les faisceaux inverses qui vascularisent la lame ventrale du côté de la face antérieure (fa) du tépale (fp, face postérieure).

L'étude anatomique de l'insertion des fleurs surnuméraires (*fig.* 11 à 16) a montré que la lame ventrale basilaire était vascularisée par une série de petits faisceaux collatéraux inverses, à bois orienté dorsalement, issus des faisceaux plus ou moins concentriques de la base du tépale (*fig.* 17 et 18). La transformation de cette lame en pédoncule floral à symétrie axiale s'effectuait ensuite progressivement (*fig.* 11 à 16); elle pouvait parfois être incomplète et il se formait alors, à l'extrémité de la lame, des fleurs imparfaites à gynécée déjeté latéralement (*fig.* 4 et 7).

Bien qu'elle se prolonge à son sommet par des petites fleurs, cette lame ventrale est comparable par sa position et par sa structure anatomique aux formations diplophylles telles qu'elles ont été décrites par Troll [(7), (8)] et par Leinfellner [(9), (10), (11)]. Elle présente par ailleurs beaucoup d'analogies avec les paracorolles des *Narcissus* [(11), (12)] et les couronnes des Passifloracées (13) dont la vascularisation est également inverse.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) P. Gavaudan et P. Dupuy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2297.
(2) M. Guyot et P. Gavaudan, *C. R. Soc biol.*, 155, n° 10, 1961, p. 2006-2009.
(3) P. Gavaudan, *Act. Cong. A. F. A. S.*, Poitiers, 1954, p. 376-381.
(4) M. Guyot, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 109, nos 7-8, 1962, p. 170-176.
(5) P. Gavaudan et P. Dupuy, *C. R. Soc. biol.*, 155, n° 10, 1961, p. 1984-1987.
(6) P. Dupuy, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Poitiers, 1963, p. 103-111.
(7) W. Troll, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, I, Berlin, 1939.
(8) W. Troll, *Planta*, 1932, p. 356-406.
(9) W. Leinfellner, *Oster. bot. Z.*, 103, n° 4, 1956, p. 381-399.
(10) W. Leinfellner, *Oster. bot. Z.*, 108, 1961, p. 194-210; 108, 1961, p. 300-303; 109, 1962, p. 113-124; 110, 1963, p. 349-370.
(11) W. Leinfellner, *Oster. bot. Z.*, 107, n° 1, 1960, p. 39-44.
(12) L. Celakovsky, *Bull. Intern.*, Résumé des Travaux présentés à l'Académie des Sciences de l'Empereur François-Joseph, 5, 1898, p. 1-15.
(13) V. Puri, *J. Ind. Bot. Soc.*, 27, 1948, p. 130-149.

(*Laboratoire de Morphologie végétale expérimentale,*
Faculté des Sciences de Poitiers, Station biologique de Beau-Site.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rhizome du* Polygonum Bistorta *L. : étude de la croissance des stolons souterrains.* Note (*) de Mme **Yvonne Chabot-Jacquety**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La portion à entre-nœuds longs du rhizome provient du développement d'un stolon souterrain. Une croissance intercalaire produit des entre-nœuds dont la longueur varie avec les saisons. Lorsque l'extrémité du rhizome arrive au voisinage du sol, il se forme des entre-nœuds de plus en plus courts et larges pour lesquels apparaît une tubérisation d'origine médullaire. La tubérisation des nœuds est indépendante de celle des entre-nœuds.

Le *Polygonum Bistorta* L. est une plante vivace qui doit son nom d'espèce à son rhizome, deux fois contourné. Son développement est monopodique. Le rhizome adulte (*fig.* 1) comporte deux parties dont nous n'étudierons, ici, que la première :

— une portion cylindrique à entre-nœuds longs et grêles, dirigée obliquement dans le sol de bas en haut, et limitée aux deux extrémités par des entre-nœuds plus courts;

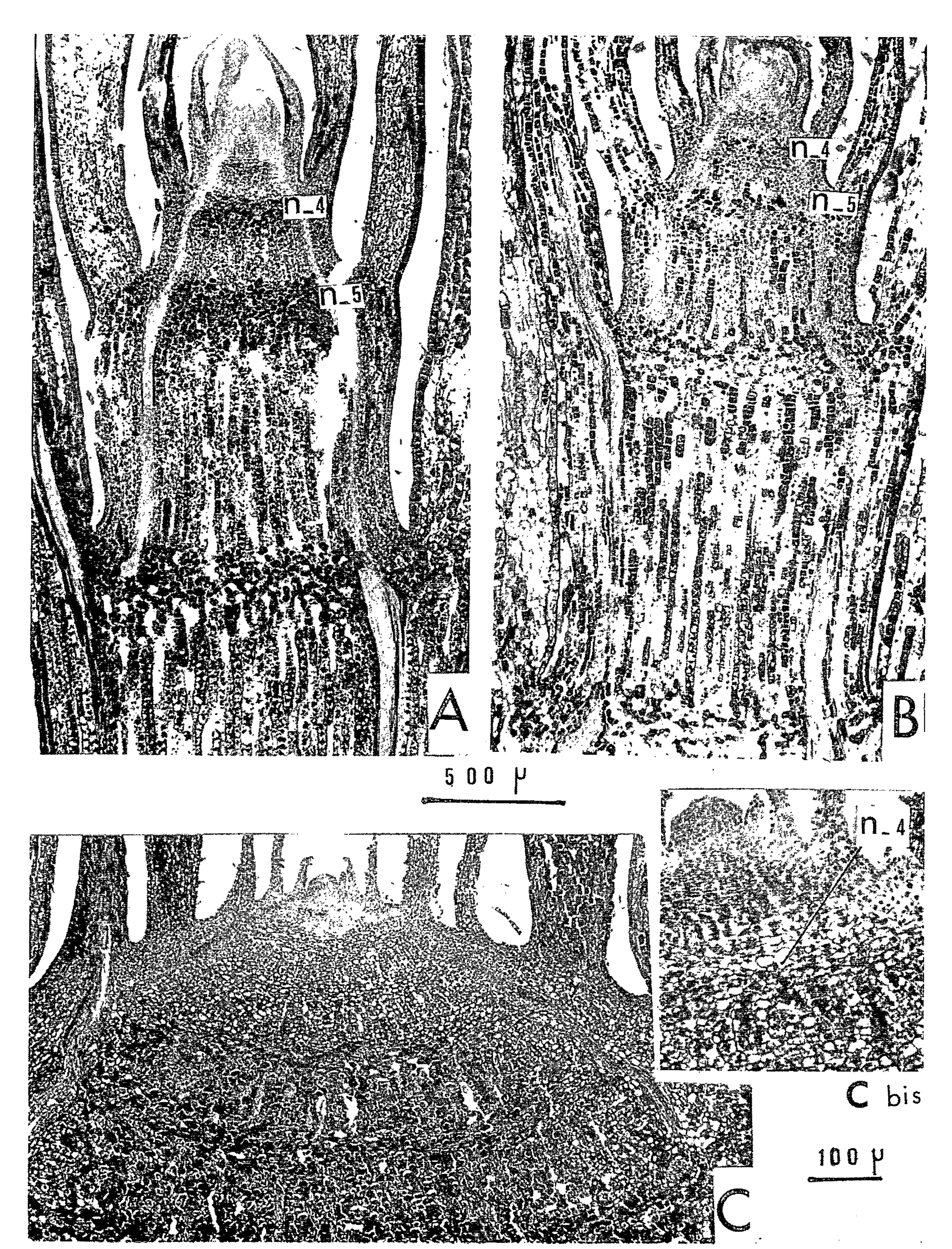
— une portion aplatie dorso-ventralement, épaisse, à entre-nœuds courts, dont le changement dans la direction de croissance (du haut vers le bas) produit la première courbure du rhizome. La deuxième courbure apparaît plus ou moins tôt, au cours d'une reprise d'activité au printemps, lorsque le bourgeon terminal, se trouvant, semble-t-il, trop éloigné de la surface, subit la loi des niveaux.

Sous terre, à toutes les époques de l'année, le rhizome porte des rejets qui sont de véritables *stolons souterrains* (*fig.* 1, st. s.) et qui produisent la partie cylindrique de tout nouveau rhizome.

1. Origine. — Les stolons se développent à partir de bourgeons axillaires situés aussi bien sur la partie grêle que sur la partie tubérisée. Dans la partie épaisse, ils alternent avec des groupes de ramifications aériennes florifères (*fig.* 1, r. a.). Les tout premiers stades du développement de ces deux types de bourgeons sont semblables. Mais alors que les bourgeons florifères (b. fl.) s'ébauchent aussitôt complètement, les bourgeons stolonifères restent latents (b. l.) pendant un temps plus ou moins long. Toute l'année, à l'exception des mois d'hiver, certains d'entre eux redeviennent actifs et construisent, à la suite des premiers entre-nœuds demeurés courts,

Explications de la Planche.

Photographies de coupes longitudinales axiales : A, du stolon A de la figure 1, prélevé en pleine croissance (vert de méthyle-pyronine + lugol; l'amidon en noir); B, d'un stolon prélevé en hiver (Mac Manus; l'amidon apparaît plus clair); C, du stolon C de la figure 1 (vert de méthyle-pyronine); $n-4$ et $n-5$, nœuds numérotés du sommet vers la base. Remarquer dans les trois échantillons l'abondance des tanins; C *bis* (vert de méthyle-pyronine + lugol), une partie de C à un plus fort grossissement.


n_4
n_5
A
n_4
n_5
B
500 μ
n_4
C bis
100 μ
C

correspondant au temps de latence (en. c. l.), une succession d'entre-nœuds longs cylindriques.

2. MODE DE CROISSANCE. — Il est étudié sur des coupes longitudinales pratiquées dans les extrémités du rhizome à différents moments, stolons A, B, C. En allant du sommet vers la base, on a examiné successivement les unités d'âge croissant ($n-1$, $n-2$, ...) comprenant chacune le nœud et l'entre-nœud sous-jacent. Les différentes mesures ont été traduites en des courbes dont nous ne présentons que celles établies au sujet de la moelle, parce qu'elles sont plus significatives et permettent une meilleure comparaison.

A. *Croissance des entre-nœuds.* — 1° *L'extrémité du stolon* A *de la figure* 1 *est prélevé en pleine croissance :* Dans chaque unité, les mitoses se trouvent réparties sur toute la hauteur de l'entre-nœud, mais légèrement moins abondantes dans le sommet. Il n'y a pas pour autant localisation d'un méristème intercalaire à la base : la *croissance est intercalaire.* Jusqu'à l'entre-nœud $n-5$, cette activité mitotique accroît plus rapidement le nombre de files cellulaires (*fig.* 3, A) que celui des cellules par file (*fig.* 4, A). Au-delà de l'entre-nœud $n-5$, jusqu'à l'entre-nœud $n-7$, seul le nombre de cellules par file augmente. La taille des cellules croît au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'apex jusqu'à $n-9$. L'élargissement des cellules médullaires est progressif (*fig.* 6, A) tandis que l'allongement concomitant des cellules s'accentue à partir de $n-6$ (*fig.* 5, A) (les lacunes apparaissent au niveau de très jeunes entre-nœuds et les formations secondaires demeurent très faibles).

2° *L'extrémité du stolon* B *est prélevé en hiver :* Le bourgeon terminal (*pl.* I, *fig.* B) est moins allongé que celui de l'échantillon précédent (*pl.* I, *fig.* A), ce que montre la comparaison des distances des nœuds successifs $n-4$, $n-5$, $n-6$ au sommet de l'apex, qui ont été reportées sur deux courbes (*fig.* 2, A et B). La croissance en largeur [nombre de files cellulaires (*fig.* 3, B), largeur des cellules (*fig.* 6, B), lacunes] varie peu par rapport à celle du stolon A. Mais on note surtout une diminution de la croissance en longueur : les cellules sont moins longues (*fig.* 5) et l'activité mitotique est plus faible dans l'ensemble des entre-nœuds. Un stock moins important de cellules va s'allonger en donnant des entre-nœuds plus courts que ceux édifiés aux autres périodes de l'année (*fig.* 1, en. h.).

3° *L'extrémité du stolon* C *de la figure* 1 *est prélevé alors que son sommet se trouve au voisinage du sol* et qu'il porte une rosette de feuilles normales, mais de petite taille. Ce stolon pose un problème différent de ceux précédemment étudiés; en effet, à ce stade il marque le passage entre le stolon grêle ($n-10$) et le stolon large qui va ensuite s'enfoncer dans le sol. Aussi chacun des entre-nœuds a-t-il un rôle différent du précédent, ce que marque bien la variation du nombre de files cellulaires (*fig.* 3, C), croissant de $n-10$ à $n-7$ (entre-nœuds intermédiaires dont la croissance

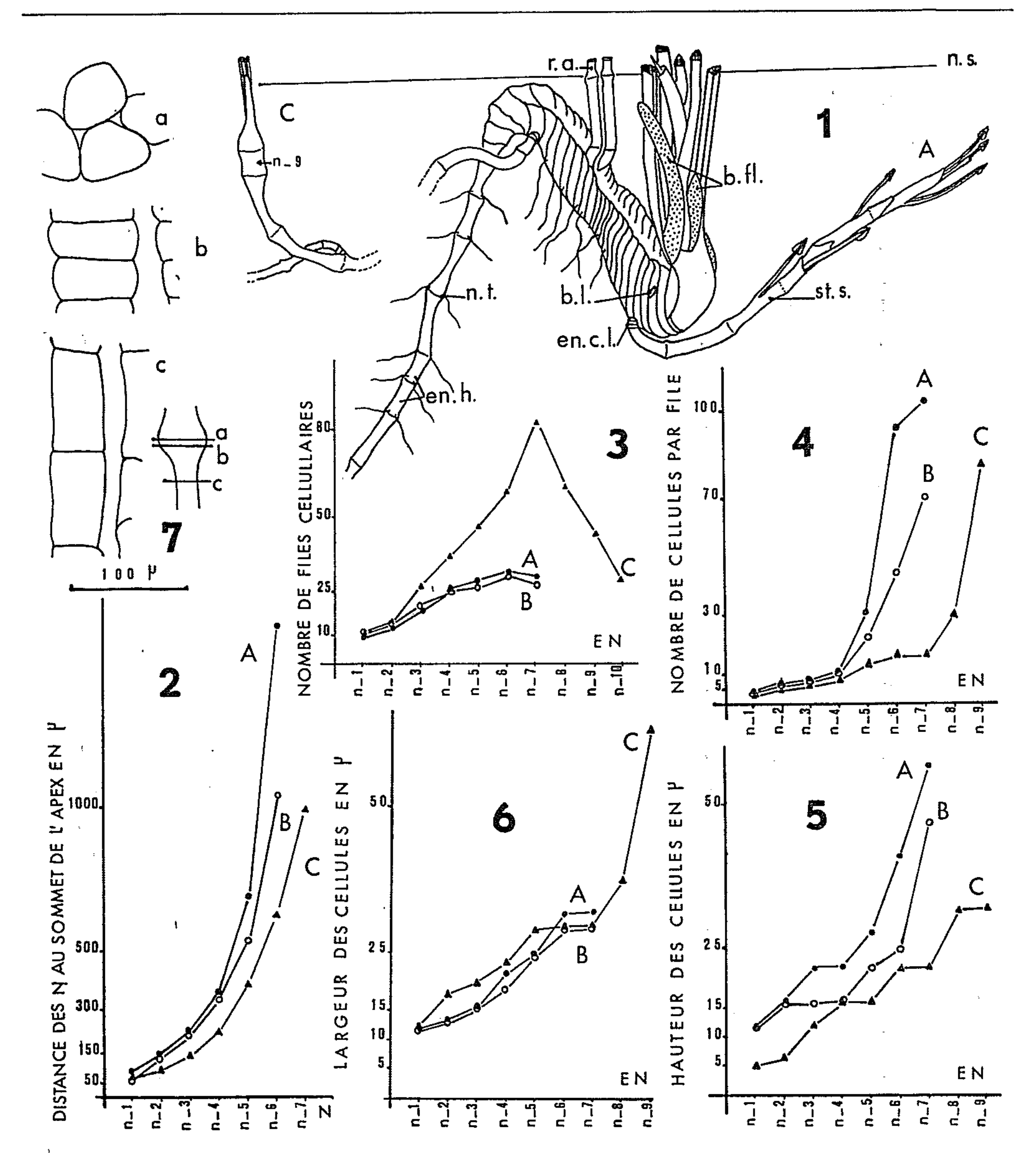


Fig. 1. — Représentation semi-schématique d'un rhizome adulte du *Polygonum Bistorta* L. (déterré en octobre) formé d'une partie grêle à entre-nœuds longs et d'une partie épaisse à entre-nœuds courts; st. s., stolon souterrain; en. c. l., entre-nœuds courts correspondants à la période de latence; b. l., bourgeon latent; b. fl., bourgeons florifères pour l'année suivante; r. a., rameau aérien florifère; en. h. entre-nœuds construits en hiver; n. t., nœud tubérisé; n. s., niveau du sol.

Fig. 2, 3, 4, 5 et 6. — 2, courbes traduisant la distance des nœuds (N) successifs au sommet de l'apex pour les stolons A, B et C; en abscisse, les nœuds (N.) numérotés du sommet vers la base; — 3, 4, 5 et 6, courbes traduisant les mesures indiquées en ordonnées, faites au niveau de la moelle des stolons A, B et C; en abscisse, les entre-nœuds (EN.) numérotés du sommet vers la base (l'entre-nœud *n*, très petit, correspondant au primordium le plus récent, ne figure pas sur les courbes). Pour C, *n* — 8, *n* — 9 entre-nœuds intermédiaires; *n* — 10, entre-nœud long.

Fig. 7. — En coupe longitudinale, cellules médullaires au niveau : *a*, d'un nœud tubérisé; *b*, du sommet de l'entre-nœud correspondant; *c*, du milieu de l'entre-nœud.

est achevée), diminuant de $n - 7$ à N (entre-nœuds qui resteront courts lorsque leur croissance sera faite). Les cellules médullaires s'élargissent beaucoup plus qu'elles ne s'allongent (*fig.* 5 et 6, C), il en est de même pour les cellules corticales dont le nombre de files demeure faible. Ainsi la tubérisation est-elle surtout d'origine médullaire (*pl.* I, *fig.* C).

B. *Croissance des nœuds.* — Les nœuds se distinguent facilement par l'interruption des files cellulaires de la moelle et de l'écorce. Les cellules, disposées sans ordre, se divisent très peu et s'allongent faiblement; elles ne participent pas à l'élongation de la tige. La croissance en largeur des nœuds est assez indépendante de celle des entre-nœuds correspondants. Fréquemment une tubérisation des nœuds est produite par une prolifération plus importante des cellules médullaires et corticales. Elle entraîne l'élargissement des cellules du sommet de l'entre-nœud correspondant, qui ne se comportent pas comme les autres cellules internodales (*fig.* 7).

La répartition de l'amidon nous a semblé intéressante à étudier, car elle n'est pas homogène. Dans les unités en croissance et plus particulièrement dans l'entre-nœud $n - 4$ (*pl.* I, *fig.* A), la taille et la densité de l'amidon sont maximales pour la partie inférieure du nœud et pour la partie supérieure de l'entre-nœud correspondant, là où les cellules se divisent et s'allongent le moins. Dans l'unité $n - 4$ d'un stolon d'hiver (*fig.* B) dont la croissance en longueur est faible, la quantité d'amidon est plus importante et le gradient moins net. Il nous semble que les cellules qui s'allongent peu accumulent plus d'amidon que celles qui sont en cours d'élongation. De la même manière, on peut expliquer que dans les unités en croissance du stolon C (*fig.* C *bis*), les cellules nodales, qui s'étirent dans le sens perpendiculaire à l'axe, renferment moins d'amidon que les cellules internodales.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Actions comparées de l'acide gibbérellique et de l'acide indolyl-β-acétique sur l'allongement des filets staminaux isolés du* Zea mays *L.* Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'acide gibbérellique et l'acide indolyl-β-acétique stimulent l'élongation des filets staminaux de Maïs prélevés plusieurs jours avant l'anthèse, mais ces substances agissent de façon différente. L'A. G. ne provoque que l'élongation de l'épiderme dont les membranes squelettiques s'amincissent. L'A. I. A. permet l'allongement de tous les tissus et l'accroissement des membranes squelettiques. L'A. G. semble agir dans ce cas indépendamment de l'A. I. A.

De Cugnac et Obaton [1] ont signalé que l'anthèse des Graminées est caractérisée par un allongement brusque et rapide des filets staminaux. Seuls les tissus périphériques des filets (épiderme et parfois assise sous-épidermique) s'allongent sans aucune multiplication cellulaire; les tissus internes (parenchyme et trachéides) sont rapidement déchirés. Ces auteurs ont remarqué également que des filets prélevés au début de l'anthèse (filets « mûrs ») s'allongent normalement s'ils sont placés en présence d'eau. Nous avons montré précédemment [2] que des filets de *Pennisetum typhoideum* L. Rich., isolés de la fleur plusieurs jours avant l'anthèse (filets « jeunes ») ne peuvent s'accroître en présence d'eau pure, mais sont capables de s'allonger en présence d'une solution d'acide gibbérellique (A.G.) additionnée ou non de glucose. L'allongement en présence d'A. G. aboutit à un résultat final analogue à ce qu'on observe chez les filets mûrs : les cellules épidermiques s'étirent dans le sens longitudinal, tandis que les tissus internes sont déchirés. Aucune mitose ne se produit. L'acide indolyl-β-acétique (A. I. A.) ne produit au contraire qu'un effet réduit ou nul sur l'élongation des filets de cette plante.

L'action de l'A. G. et de l'A. I. A. sur l'allongement des filets jeunes a été étudiée chez le *Zea mays* L. (variété choisie : INRA 200). Les filets de Maïs présentent la particularité suivante : au cours de l'anthèse, le parenchyme n'est rompu que tardivement et même subsiste parfois en fin d'élongation, bien que le cytoplasme y soit coagulé.

I. Mesures des allongements. — L'A. G. favorise l'allongement des filets jeunes de Maïs, dès la concentration de 10^{-8} g/ml. Comme chez le *Pennisetum typhoideum*, cet allongement est plus lent qu'au cours de l'anthèse et peut se produire même en l'absence de sucre.

L'A. I. A., à partir de la concentration de 3.10^{-6} g/ml et en présence de glucose, stimule l'allongement des filets jeunes de Maïs. En l'absence de glucose, l'A. I. A. ne permet qu'un allongement réduit, même à la concentration optimale de 3.10^{-5} g/ml.

Le tableau I montre l'action de l'A. G. 3.10^{-5} et de l'A. I. A. 3.10^{-5} sur l'allongement des filets jeunes, en présence et en l'absence de glucose. A ces concentrations à peu près optimales, l'A. G. et l'A. I. A. permettent approximativement le même allongement. On peut constater qu'après 24 h d'expérience, l'absence de glucose n'a pas réduit l'action de l'A. G., tandis que l'action de l'A. I. A. est sensiblement diminuée.

TABLEAU I.

Action de l'A. G. 3.10^{-5} *et de l'A. I. A.* 3.10^{-5}
sur l'allongement de filets staminaux jeunes de Maïs,
en présence et en l'absence de glucose et en milieu tamponné à pH 4,5.
Les nombres représentent les longueurs moyennes de 10 filets après 24 h d'expérience.
Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages d'allongement
par rapport à des témoins ne renfermant pas ces hormones.
s_m : écart type de la moyenne observée.

	Avec glucose.		Sans glucose.	
	A. G. 3.10^{-5}	A. I. A. 3.10^{-5}	A. G. 3.10^{-5}	A. I. A. 3.10^{-5}
Filets prélevés 4 jours avant l'anthèse.....	3,87 (270 %) $s_m = 1,96$	3,75 (244 %) $s_m = 1,81$	4,19 (290 %) $s_m = 2,06$	3,28 (158 %) $s_m = 1,95$
Filets prélevés 2 jours avant l'anthèse.....	4,96 (250 %) $s_m = 3,03$	4,77 (232 %) $s_m = 4,30$	5,12 (314 %) $s_m = 2,85$	3,86 (174 %) $s_m = 3,03$

Chez le Maïs l'A. I. A. peut donc, comme l'A. G., stimuler l'allongement des filets jeunes, si l'on ajoute du glucose au milieu.

2. ANALYSE DU PHÉNOMÈNE. — Bien que l'allongement en présence d'A. I. A. et d'A. G. soit à peu près de même valeur, tout au moins en présence de glucose, ces substances produisent des effets morphologiques et cytologiques différents.

1°. *Comportement des tissus.* — Une observation sommaire montre que les filets en cours d'allongement dans une solution d'A. G. restent bien droits, rappelant l'aspect que prennent les filets au cours de l'anthèse, tandis que ceux qui s'allongent en présence d'A. I. A. sont toujours plus ou moins tordus. La structure histologique de ces filets est également différente :

— En présence d'A. G. seules les *cellules épidermiques* subissent un étirement considérable et le parenchyme est déchiré. En fin d'élongation le filet est réduit, comme au cours de l'anthèse, à un manchon de cellules épidermiques renfermant les débris cellulaires du parenchyme et des trachéïdes.

— En présence d'A. I. A., au contraire, *tous les tissus* participent à l'allongement.

2°. *Épaisseur des membranes squelettiques.* — L'observation au microscope électronique de l'épaisseur des membranes squelettiques des filets traités par ces deux hormones permet de déceler les différences suivantes :

— En présence d'A. G. et de glucose, les membranes longitudinales des cellules épidermiques s'amincissent au cours de l'allongement. Le même phénomène se manifeste lors de l'anthèse (3).

— En présence d'A. I. A. et de glucose, l'épaisseur des parois cellulaires longitudinales reste à peu près constante. Les membranes doivent s'accroître au cours de l'allongement cellulaire, comme on l'observe au cours d'une croissance ordinaire.

L'allongement des filets jeunes de Maïs en présence d'A. G. paraît donc assez comparable à l'élongation que les filets subissent au cours de l'anthèse, ce qui permet de supposer que cette hormone intervient au cours de la floraison [(2), (4), (5)].

3. COMPARAISON DE L'ACTION DES DEUX SUBSTANCES. — Par ailleurs, l'A. G. semble agir de façon spécifique et non par l'intermédiaire de l'A. I. A. :

— En présence d'A. G., qui peut agir avec ou sans glucose, seules les cellules épidermiques s'allongent et leur membrane s'amincit de façon notable.

— En présence d'A. I. A., tous les tissus s'allongent et les membranes squelettiques conservent approximativement leur épaisseur initiale, ce qui expliquerait la nécessité d'un apport de glucose.

CONCLUSION. — Les observations précédentes permettent de supposer que l'A. G. et l'A. I. A. qui produisent des effets différents, agissent de façon indépendante et par des voies différentes sur l'allongement des filets staminaux du Maïs.

(*) Séance du 12 avril 1965.
(1) A. DE CUGNAC et F. OBATON, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 87.
(2) J. SCHAEVERBEKE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.
(3) M. CHEIGNON et J. SCHAEVERBEKE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 643.
(4) J. SCHAEVERBEKE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1351.
(5) J. SCHAEVERBEKE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1729.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,*
12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le fer radioactif, jalon des voies de métabolisme du fer.* Note (*) de MM. **Jules Carles**, **René Mathieu**, **Jean Magny** et **André Bru**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'approvisionnement des organes végétaux en fer dépend de leur croissance et de leur activité métabolique, comme l'a montré la répartition du fer radioactif. Il s'accumule dans le bas du pétiole, alors que les organes qui ont cessé de croître et de photosynthétiser n'en reçoivent plus.

Le fer représente environ 1/10.000^e du poids des tissus végétaux et son taux est exprimé en milligrammes par kilogramme, soit 10^{-6}. Ce taux est assez variable suivant la saison ou suivant les organes.

Variations du fer dans la plante. — Dans le tout jeune sarment de Vigne, nous en trouvons 20 à 25, au mois de mai. Ce taux dépasse 100 au mois de juillet en pleine végétation, puis il descend à 80 en septembre et à 40 en décembre.

Ce n'est pas seulement dans le courant de l'année que le fer varie, mais les différences sont encore plus grandes suivant les organes et leur position sur la plante. Si nous considérons les taux de fer du sommet à la base, nous trouvons le sommet du sarment plus riche que le bas, avec une zone troublée au point où se situe la fin de la partie préformée, avec des taux qui peuvent dans cette zone être plus de dix fois supérieurs (1). Le bois de 2 ans est un peu moins riche que la base du sarment et le haut du tronc est la partie la plus pauvre : le bas du tronc s'enrichit et surtout les racines et les radicelles.

Une différence importante apparaît dans les terrains calcaires plus ou moins chlorosants : le fer est beaucoup plus abondant dans le tronc où il se dépose comme l'a signalé Biddulph (2). Alors que, sur un sol non calcaire, le taux de fer était de 30 pour le bois de 2 ans, 20 pour le haut du tronc, 75 pour le bas du tronc et 250 pour les racines, il était, dans un pied non chlorosé, de 100 pour le rameau, de 180 pour le milieu du tronc, 200 pour les grosses racines et 340 pour les radicelles; sur ce même terrain un pied chlorosé avait un taux de 45 dans le rameau, 215 dans le tronc, 330 dans les grosses racines et 270 dans les radicelles.

Indépendamment de ces différences dues à l'âge ou au milieu, nous trouvons une grande diversité au même niveau, par exemple au niveau de la grappe de raisin. Au mois de septembre, le raisin presque mûr a comme fer 68.10^{-6}, alors que la rafle en a 205, le sarment 72, le pétiole 90 et le limbe de la feuille placée sur le même nœud 185. La comparaison de ces taux, surtout pour les parties intermédiaires, rafle et pétiole, donne à penser que, au moins à ce moment-là, le fer passe plus facilement dans le limbe que dans le grain. En effet, si nous faisons le taux du sarment

égal à 100, nous trouvons 125 pour le pétiole et 260 pour le limbe, en face de 285 pour la rafle et 95 pour le grain.

Mesures faites avec le fer radioactif. — Il nous a été possible de contrôler le métabolisme du fer et son cheminement en utilisant le fer radioactif, ^{59}Fe, dont les radiations γ sont facilement décelables et peuvent être dénombrées avec précision au moyen d'un compteur à puits. Nous avons plongé la base de rameaux fraîchement coupés, dans un vase contenant de la liqueur de Knop où nous avions remplacé le fer qu'on y met normalement, par un peu de fer radioactif, une quantité de l'ordre d'un demi-microcurie, 0,5 μC. Nous avons utilisé des rameaux de Vigne, mais aussi de Sycomore (*Acer pseudoplatanus*); de Troene (*Ligustrum vulgare*) et des tiges de Lupin (*Lupinus albus*) [3].

Lorsque le grain de raisin finit de mûrir, il est assez riche en fer, mais ce fer est là depuis un certain temps, car il n'en pénètre plus alors et aucune trace de radioactivité n'a pu être décelée dans aucun des grains après 3 à 5 jours; à ce moment, pour la rafle, nous trouvons une valeur très faible, puisqu'elle équivaut seulement à 9 % de celle du sarment; il passe peu de fer dans la rafle et ce fer n'arrive pas jusqu'aux grains.

Si nous considérons la feuille située sur le même nœud, pour le taux du sarment fait égal à 100, nous trouvons comme fer radioactif, 220 pour le pétiole et 75 pour le limbe. Le fer pénètre donc jusqu'au limbe, même en cette fin de saison où la végétation est assez ralentie; son taux est du même ordre de grandeur que celui du sarment; mais le pétiole est beaucoup plus riche, et nous pouvons soupçonner ici encore, son rôle de régulation [4].

Si nous analysons ce pétiole en détail, nous trouvons en lui une différence inattendue entre le haut et le bas. Après deux jours d'approvisionnement en fer radioactif, pour une feuille de Sycomore, le bas du pétiole donnait 19 600 coups/mn par gramme frais, alors que la partie supérieure en donnait 2 850, à peu près comme le rameau sur lequel il est fixé et qui en donne 2 930; le limbe était dix fois moins riche encore avec 272 coups seulement.

Après cinq jours d'approvisionnement, le bas du pétiole n'a pas augmenté sa teneur en fer radioactif et donne 18 700 coups/mn, le haut 3 200 et la partie intermédiaire 2 050. Pendant ce temps, la tige a plus que doublé, avec 6 400 coups/mn, et le limbe a augmenté davantage encore avec 950 coups/mn par gramme frais.

Le bas du pétiole est donc la partie de beaucoup la plus riche de tout le rameau, mais cette richesse précoce n'augmente plus, alors que tous les alentours s'enrichissent.

Si, pour faciliter la comparaison, nous faisons le taux du bas du pétiole égal à 100, nous voyons, après 3 jours, celui du rameau égal à 15,1, le sommet du pétiole à 14,6 et le limbe à 1,4. Au bout de 5 jours la tige est à 34, le milieu du pétiole à 11, le haut à 17 et le limbe à 5,1. Pour un des rameaux, après un approvisionnement de 3 jours, nous l'avons placé dans

un milieu sans fer, le rameau était à 33, le milieu du pétiole à 9, le sommet à 7 et le limbe à 4.

TABLEAU.

Proportion de fer radioactif par rapport au taux du bas du pétiole.	Grain.	Rafle.	Rameau.	Pétiole bas.	Pétiole milieu.	Pétiole haut.	Limbe.
Après 3 jours	–	–	15,1	100	–	14,6	1,4
» 5 »	0	3	34	100	11	17	5,1
» 3 « + 2 jours sans fer....	–	–	33	100	9	7	4

Le fer s'accumule dans le bas du pétiole, mais non pas dans la rafle, et ceci montre que cet élément ne s'engage que dans les voies ouvertes par le métabolisme, vers les endroits où il peut être employé. Ce métabolisme paraît lié à la croissance et à la photosynthèse. C'est ainsi que les grains de raisin sont pourvus en fer, mais ils l'ont été lorsque, avant la véraison, ils étaient encore verts, et en train de grossir.

Si nous approvisionnons en fer radioactif deux rameaux identiques, mais après avoir enlevé toutes les feuilles de l'un, celui-ci sera vingt fois moins riche en fer, mais tout le long de la tige, le fer se répartira avec les mêmes proportions relatives que dans le rameau muni encore de ses feuilles.

Si une seule feuillé a été laissée, le fer a pénétré dix fois moins, que dans le rameau feuille, mais deux fois plus que dans le rameau totalement défeuillé. Si cette feuille a été laissée dans le bas du rameau, la partie effeuillée du rameau qui se trouve au-dessus, est plus pauvre encore que le rameau totalement effeuillé. D'ailleurs les feuilles sont d'autant moins riches en fer qu'elles sont plus anciennes et, dans une tige de Lupin muni encore de ses cotylédons volumineux, ceux-ci sont très pauvres en fer.

Ainsi donc, la manière dont le fer radioactif se répartit dans la plante est très instructive, surtout lorsqu'on la compare avec la répartition du fer total : elle nous montre les courants actuels du métabolisme et ses directions; elle nous montre que le fer n'est pas entraîné par la migration des autres éléments, des glucides en particulier.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) J. CARLES, R. ASSAF, J. MAGNY et P. RIVALS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3348.

(2) O. BIDDULPH, *The translocation of minerals in plants*, in *Mineral nutrition of Plants*, Madison, 1951, p. 469.

(3) J. CARLES, R. MATHIEU et A. BRU, *La pénétration du fer dans les rameaux et les feuilles* (*C. R. Soc. Biol.*, sous presse).

(4) J. CARLES, J. MAGNY et A. ALQUIER-BOUFFARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1544.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique, 31, rue de la Fonderie, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Incidence de la nutrition azotée de la plante de tabac sur l'accumulation des composés phénoliques dans les feuilles.* Note (*) de MM. **Jacques Chouteau** et **Jacques Loche**, présentée par M. Roger Gautheret.

Il est généralement admis qu'il existe, dans les végétaux, une compétition entre la biosynthèse des composés aromatiques et celle des substances protéiques ([1]). Nos expériences montrent que cet antagonisme se traduit dans le cas du tabac comme dans celui d'autres plantes [([2]), ([3])] par une relation inverse entre la teneur en polyphénols de la feuille et le niveau de l'alimentation azotée nitrique. Par contre, lorsque celle-ci est déficiente en potassium, les apports d'azote provoquent l'accumulation d'une substance polyphénolique non encore identifiée.

Des plantes de tabac de l'hybride P 48 × Hicks (F_1) ont été élevées en vases de Mitscherlich, sur un sol alluvionnaire, dans le but d'étudier l'interaction des alimentations nitrique et potassique et leur influence sur les caractéristiques physiques et chimiques des feuilles. L'essai comportait 12 termes de comparaison correspondant à la combinaison factorielle de quatre doses d'azote NO_3^- (2, 4, 6 et 8 g d'azote par pied) et de trois doses de potasse (0,3 et 9 g de K_2O par pied).

Les parenchymes des feuilles à maturité technique ont été fixés dans l'alcool bouillant. Les teneurs en acides chlorogéniques ont été déterminées par une méthode polarographique déjà décrite ([4]) et les résultats obtenus, vérifiés par un dosage spectrophotométrique à 330 mμ sur des éluats de la bande des acides chlorogéniques découpée sur des chromatogrammes réalisés dans acétate d'éthyle-pyridine-eau : 2 : 1 : 2, v/v (phase organique).

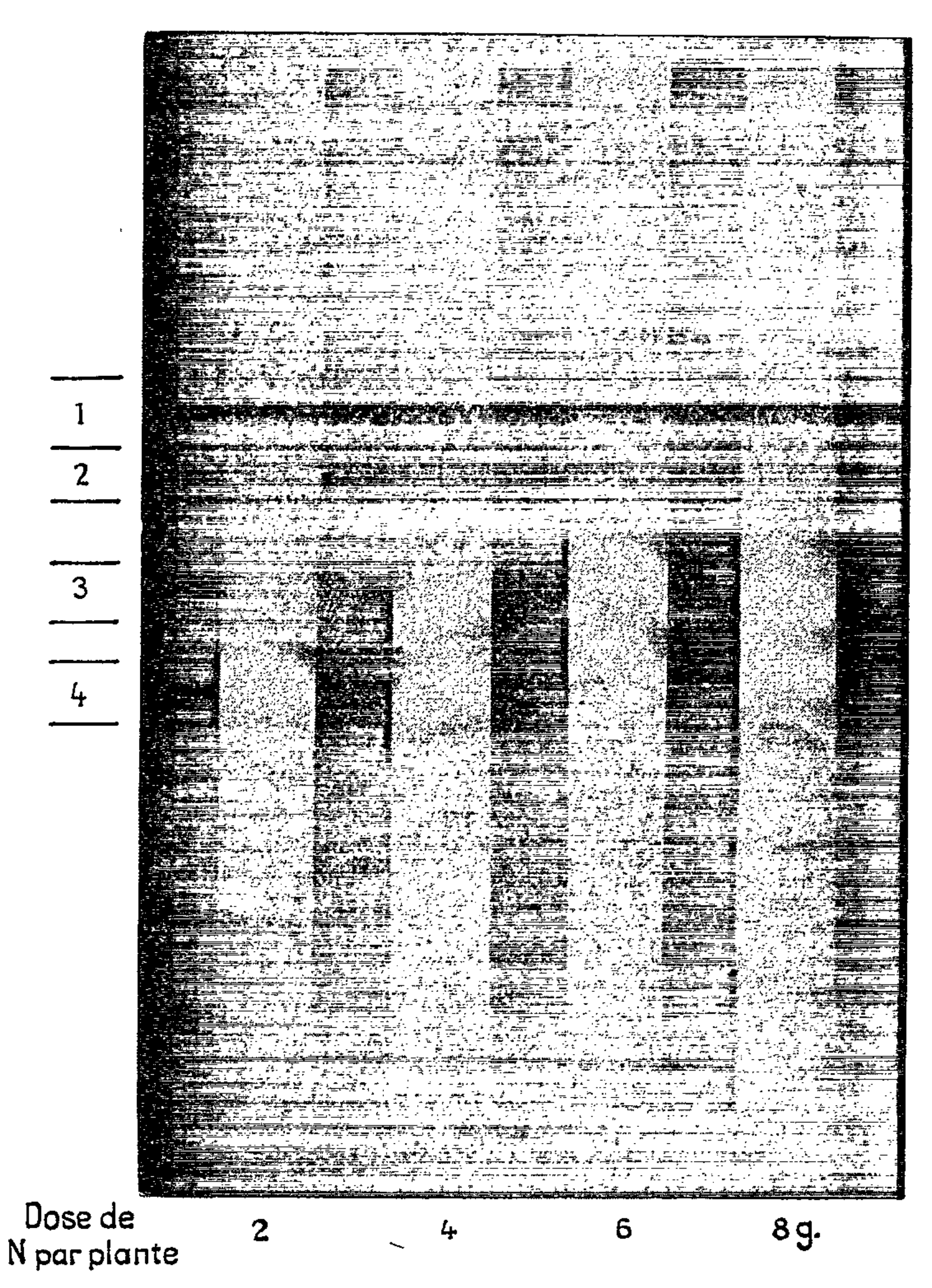
La méthode utilisée pour le dosage des flavonosides totaux a fait l'objet d'une Communication antérieure ([4]).

Le tableau ci-dessous reproduit les résultats (exprimés en pour-cent de la matière sèche) des analyses des feuilles hautes.

Traitements.		Teneurs		Somme acides
Doses de K_2O.	Doses de N.	en acides chlorogéniques.	en flavonosides.	chlorogéniques + flavonosides.
0	2	3,15	1,3	4,45
	4	2,14	0,6	2,74
	6	1,49	0,6	2,09
	8	0,90	0,5	1,40
3	2	2,45	1,2	3,65
	4	1,64	0,8	2,44
	6	1,20	0,4	1,60
	8	0,97	0,5	1,47
9	2	2,39	1,0	3,39
	4	2,04	0,8	2,84
	6	1,27	0,7	1,97
	8	1,17	0,5	1,67

Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence une influence nette de la fumure potassique sur la teneur des feuilles en polyphénols, mais ils montrent que l'accumulation des acides chlorogéniques et des flavonosides est fortement ralentie par les apports d'engrais azotés. Nos expériences confirment ainsi en ce qui concerne l'acide chlorogénique les observations faites par Yoshida et Takahashi [5]. Par ailleurs, l'examen en lumière de Wood des chromatographies révèle que la teneur en scopoline varie dans le même sens que celle des autres polyphénols.

Dans les extraits de tabacs carencés en potassium nous avons pu mettre en évidence l'accumulation d'une substance polyphénolique non identifiée mais dont nous avons déjà signalé l'existence dans les tabacs carencés en phosphore, calcium et magnésium et que nous avons appelée DI.



Chromatographie dans acétate d'éthyle-pyridine-eau (2 : 1 : 2, v/v) d'extraits alcooliques de tabacs carencés en potassium et ayant reçu des doses croissantes d'azote (1, rutine; 2, scopoline; 3, DI; 4, acides chlorogéniques).

Des chromatographies de ces extraits (photographie ci-dessus) montrent très nettement que l'augmentation des apports d'azote s'accompagne d'une

accumulation de la substance DI et de la diminution de l'acide chlorogénique libre.

La pulvérisation de ninhydrine sur ces chromatogrammes révèle que DI réagit positivement en donnant une tache violacée et confirme que la teneur en acides aminés libres de la feuille est liée positivement à l'alimentation azotée.

L'ensemble de ces phénomènes, en montrant l'existence d'une relation négative entre l'accumulation de l'azote soluble et celle des polyphénols libres, prouve qu'il est impossible de dissocier le métabolisme azoté de celui des substances aromatiques non azotées. Il est probable, en particulier, que le fait d'avoir trouvé dans le cas de quatre types très différents de carence minérale (P, K, Ca et Mg) le même phénomène d'accumulation de DI et de diminution de l'acide chlorogénique libre (4) est dû à une cause commune : une perturbation du métabolisme azoté se traduisant par une élévation de la teneur en azote aminé libre dans la plante et l'apparition d'un corps qui pourrait être un aminophénol ou un complexe acides aminés-phénols.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) A. Szweykowska, *Acta Soc. Bot. Polon.*, 28, 1959, p. 539.
(2) G. L. Farkas et Z. Kiraly, *Phytopath. Z.*, 44, 1962, p. 105.
(3) S. Wakimoto et H. Yoshii, *Ann. Phytopath. Soc. Japan*, 23, 1958, p. 79.
(4) J. Loche et J. Chouteau, *C. R. Acad. Agric.*, 1963, p. 1017.
(5) D. Yoshida et T. Takahashi, *Soil and Plant Food*, 6, 1960, p. 1.

(*Institut Expérimental du Tabac, Domaine de la Tour, Bergerac, Dordogne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'auxine et de la lumière sur la rhizogenèse de fragments de tiges de deux espèces de Vignes vierges* [Parthenocissus tricuspidata (*Sieb. et Zucc*) *Planch. et* Parthenocissus quinquefolia (*L.*) *Planch.*] *cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Roland Leroux**, présentée par M. Roger Gautheret.

La lumière inhibe la rhizogenèse provoquée par l'auxine chez *Parthenocissus tricuspidata*. Chez *Parthenocissus quinquefolia*, il en est de même aux faibles doses d'auxine, mais c'est l'inverse aux doses élevées.

La néoformation de racines par un fragment de végétal nécessite la présence de facteurs divers [(1), (2)], parmi lesquels l'auxine et la lumière jouent un rôle très important [(5), (6), (7)]. Ainsi Morel a montré que des fragments de tiges de Vignes vierges cultivés *in vitro* manifestaient une rhizogenèse liée à la dose d'auxine incorporée au milieu de culture (4).

Il m'a paru intéressant d'étudier cette rhizogenèse révélée par l'auxine en présence ou en l'absence de lumière.

Techniques. — Le milieu de culture utilisé était constitué par la solution de Heller additionnée de 1,1 % de gélose, de 5 % de glucose et d'acide naphtalène acétique à diverses concentrations. Ces dernières s'échelonnaient de 10^{-8} à 10^{-4} pour *Parthenocissus tricuspidata* et de 10^{-8} à 10^{-3} pour *Parthenocissus quinquefolia*. Un milieu sans auxine servait de témoin.

Des tronçons de tiges d'une longueur de 2 cm ont été prélevés et ensemencés verticalement selon les techniques classiques [(3), (4)]. L'extrémité foliaire des fragments était placée dans le milieu et l'extrémité radiculaire dirigée vers le haut.

Les explantats ont été cultivés à la température de 25° et maintenus à l'obscurité ou exposés à une lumière continue d'environ 600 lx (tubes fluorescents Mazda type « lumière du jour de luxe »).

Le nombre des cultures pour chaque condition était de 12.

Résultats. — Je résumerai brièvement ceux qui concernent le développement général avant d'aborder la rhizogenèse.

a. Développement général. — Sans auxine les segments de tiges de *Parthenocissus tricuspidata* se sont légèrement gonflés dans le milieu. En fin de culture ils étaient surmontés d'un petit cal à la lumière et d'un cal nettement plus développé à l'obscurité. Les fragments de tiges de *Parthenocissus quinquefolia* ont proliféré davantage dans le milieu mais ils étaient surmontés d'un cal plus réduit aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

En présence d'acide naphtalène acétique, les deux espèces de Vignes vierges ont présenté des proliférations plus importantes et les cals observés hors du milieu de culture étaient aussi plus volumineux.

b. Rhizogenèse. — Chez les deux espèces examinées, l'auxine a provoqué la néoformation de racines dont le nombre différait à l'obscurité et à la lumière. Les figures 1 et 2 résument les résultats obtenus.

La lumière inhibe fortement la rhizogenèse des fragments de tiges de *Parthenocissus tricuspidata* et à l'obscurité la dose qui provoque le maximum de racines est de 10^{-5}.

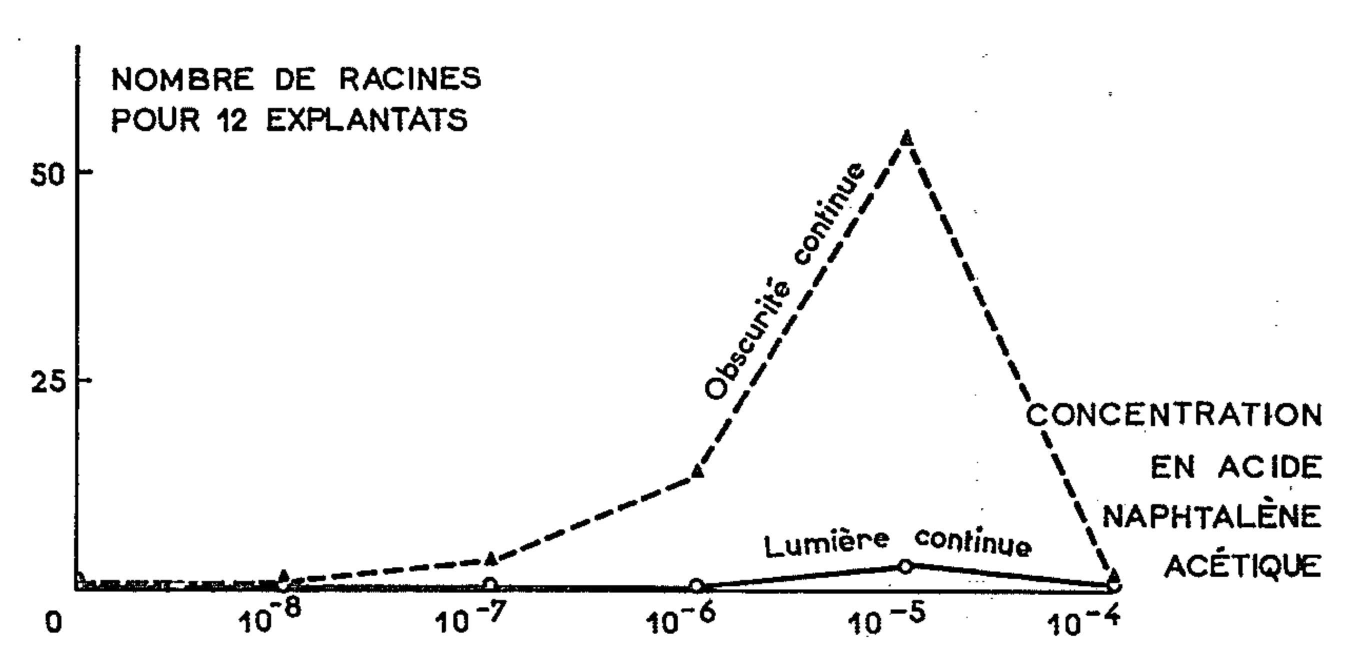


Fig. 1. — Néoformation de racines
par des fragments de tiges de *Parthenocissus tricuspidata* à la lumière et à l'obscurité en fonction de la dose d'auxine.
Mise en culture le 19 novembre 1964. Dénombrement des racines après un mois de culture.

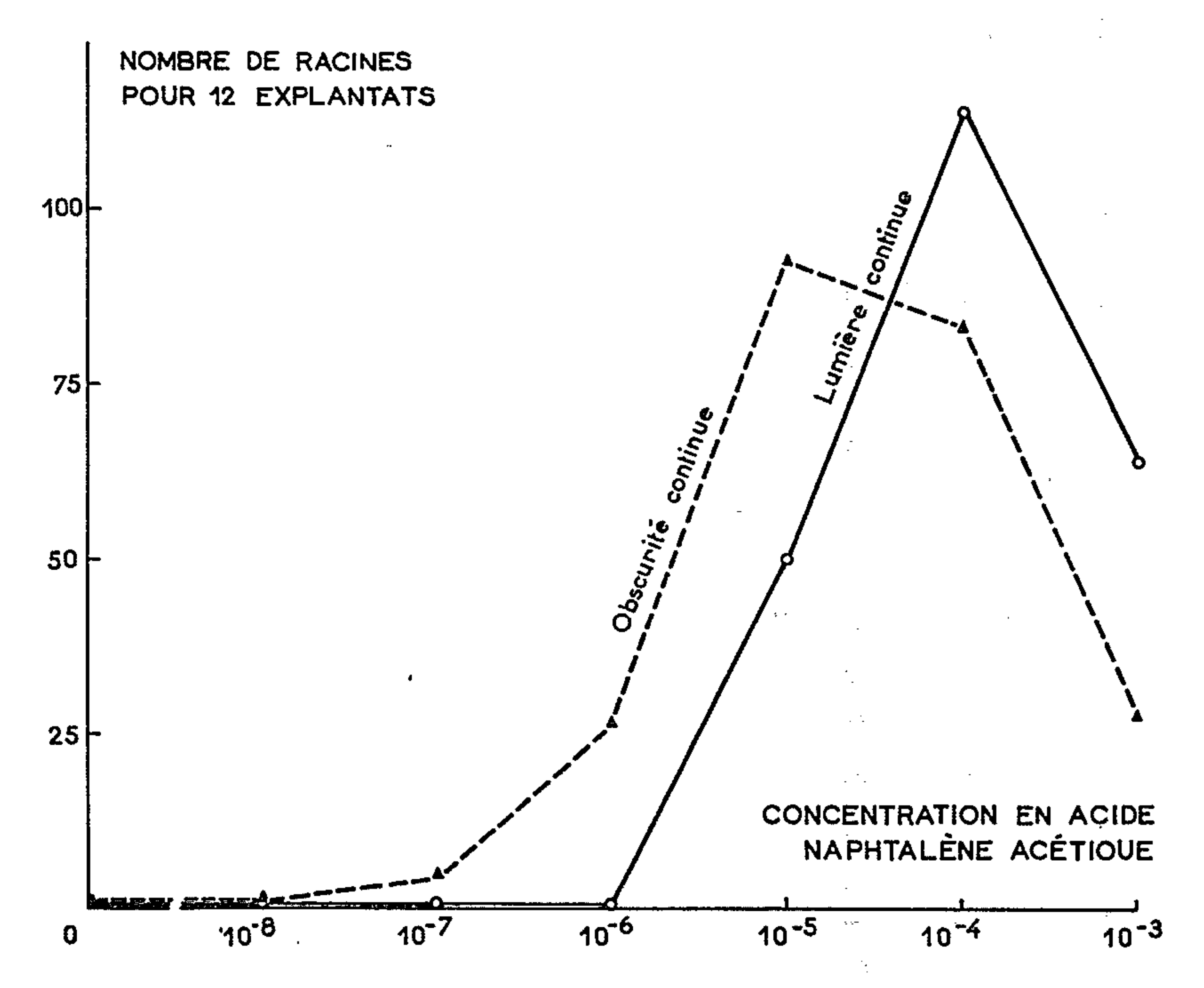


Fig. 2. — Néoformation de racines
par des fragments de tiges de *Parthenocissus quinquefolia* à la lumière et à l'obscurité en fonction de la dose d'auxine.
Mise en culture le 17 novembre 1964. Dénombrement des racines après un mois de culture.

Chez *Parthenocissus quinquefolia* les phénomènes sont plus nuancés puisque à la dose d'auxine de 10^{-5} la rhizogenèse est plus forte à l'obscurité qu'à la lumière alors que c'est l'inverse à la dose de 10^{-4}.

Ces résultats confirment ceux de Morel ([4]) en les précisant. Toutefois le clone de *Parthenocissus tricuspidata* utilisé dans cette expérience s'est montré plus rhizogène que les clones de la même espèce employés jusqu'alors.

Par ailleurs ces résultats montrent l'action variable de la lumière qui, selon les espèces, peut favoriser la rhizogenèse ou l'inhiber.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) R. Bouillenne, *Ann. Biol.*, 26, 1950, p. 597-628.

([2]) P. Champagnat, *Handbuch. d. Pflanzenphysiologie*, 14, 1961, p. 839-871.

([3]) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959, 863 pages.

([4]) G. Morel, *Thèse*, Paris, 112 pages et *Ann. des Epiphyt.*, nouv. sér., 14, 1948, p. 123-234.

([5]) J. Moureau, *Bull. Soc. roy. Bot. Belg.*, 73, 1940-1941, p. 142-199.

([6]) K. V. Thimann et F. Went, *Proc. Kon. ned. Akad. Wet.*, 37, 1934, p. 456-459.

([7]) G. Spanjersberg et R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 110, 1963, p. 47-66.

(Station de Biologie végétale,
avenue de Richelieu, Cherré, Sarthe.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'action radiorestauratrice d'un facteur de croissance extrait de l'acide ribonucléique de levure.* Note (*) de MM. **Robert Jonard** et **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Jean Gautheret.

Un facteur de croissance isolé à partir de l'acide ribonucléique de Levure est capable de restaurer la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère soumis à l'action des rayons X.

L'extrait de Levure, incorporé au milieu de culture, restaure la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère traités par les rayons X ([1]). D'autre part, l'acide ribonucléique (RNA) de Levure qui est capable de stimuler fortement la croissance *in vitro* de ces mêmes tissus non irradiés ([2]), manifeste aussi des propriétés nettement radiorestauratrices ([3]). Ceci indique que l'action de l'extrait de Levure peut être due au fait qu'il renferme des produits de dégradation de l'acide ribonucléique.

L'isolement, à partir de l'acide ribonucléique de Levure, d'une fraction exerçant une puissante activité excito-formatrice sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère ([4]) nous a incités à rechercher si cette fraction possèderait également des propriétés radiorestauratrices.

Afin de vérifier cette hypothèse, des colonies tissulaires de crown-gall de Scorsonère ont été irradiées après 20 jours de culture (tube à rayons X de 250 kV et de 12 mA, muni de deux filtres de 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre; intensité de rayonnement : 100 r/mn). Deux doses de rayons X ont été utilisées : 1000 r qui provoque une inhibition de croissance d'environ 50 %, et 2 000 r qui correspond à la dose sub-léthale.

Après irradiation, les colonies furent transférées sur un milieu simple contenant le produit à étudier. Ce produit (fraction A_4) fut isolé à partir de l'acide ribonucléique de Levure selon la technique décrite précédemment ([4]) et incorporé à une concentration telle que la densité optique à 260 mμ du milieu avait une valeur calculée de 0,03.

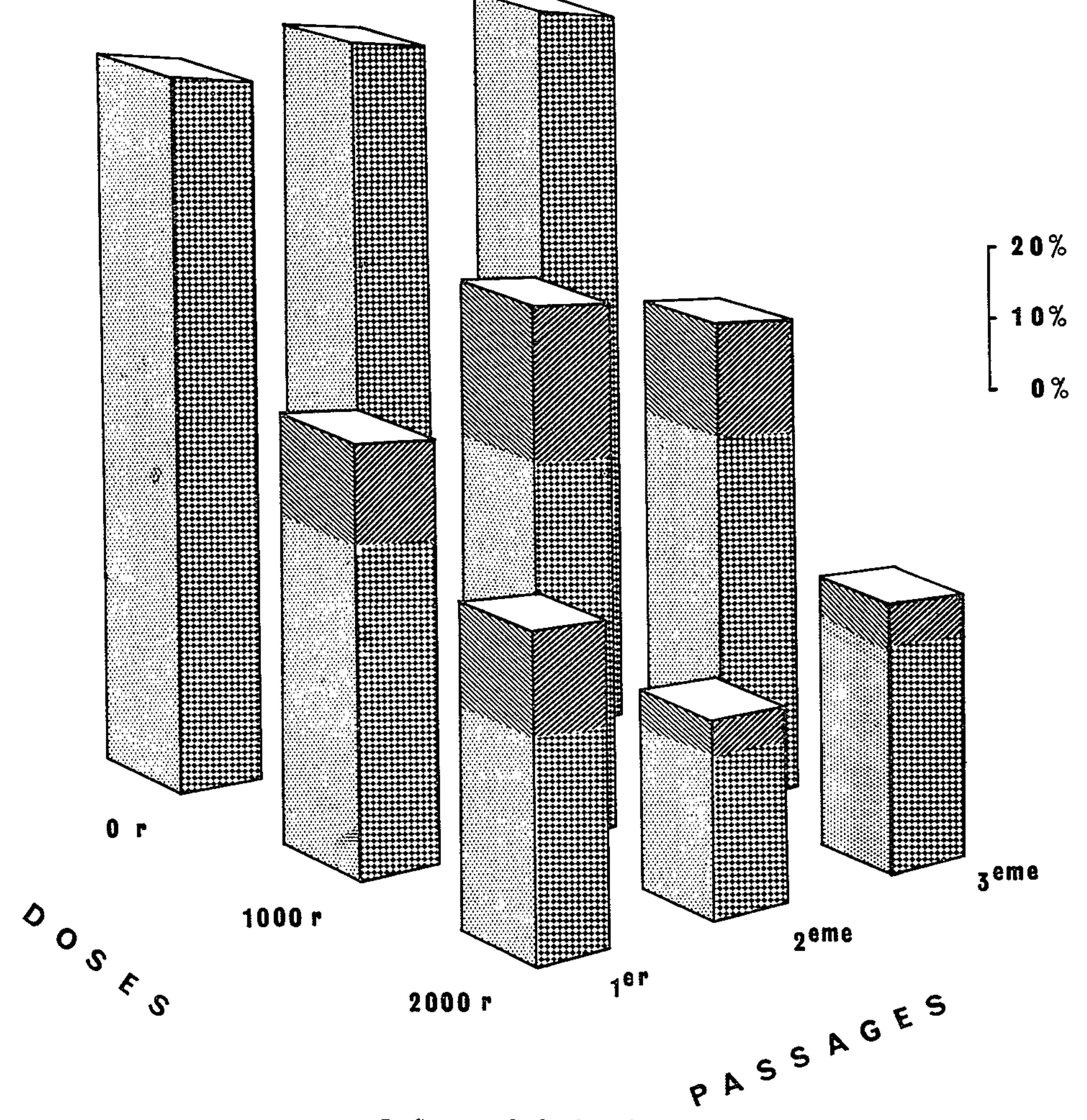
Nous avons pesé les colonies aseptiquement après 40 jours de culture afin d'évaluer leur croissance au cours de ce premier passage; toutes les colonies furent ensuite repiquées sur un milieu simple sans extrait de RNA et leur croissance évaluée pendant deux passages successifs. Comme témoins, nous avons utilisé des colonies non traitées par les rayons X, transférées au 20e jour, et d'autres irradiées mais non soumises à l'extrait de RNA.

L'examen des résultats obtenus qui sont résumés dans la figure ci-jointe, permet de constater que, pour la dose de 1000 r, une restauration (significative à la probabilité de 99 %) apparaît au cours du premier passage lorsque les colonies ont été transférées sur un milieu contenant A_4. Cette restauration demeure au cours des passages suivants, bien que les colonies soient cultivées ensuite sur un milieu simple. Cependant, pour la dose de 2 000 r, la restauration observée au cours du premier passage n'est plus significative au cours des deuxième et troisième passages; ceci paraît

dû au fait que, la dose de rayons X étant trop élevée, le tissu ne peut réparer les dommages radio-induits, même en présence du facteur de restauration.

Ces résultats suggèrent d'attribuer l'activité radiorestauratrice manifestée par l'extrait de Levure ([1]), et le RNA de Levure ([3]) au facteur actif présent dans la fraction A_4. Or la fraction A_4 est capable de stimuler la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère ([4]) tout comme le lait de Coco, mais à la différence de ce dernier ([3]) elle est également un radiorestaurateur efficace.

Nos observations peuvent être confrontées avec les résultats obtenus par certains auteurs concernant l'action radiorestauratrice de substances



Influence de la fraction A_4
sur l'accroissement des tissus de crown-gall de Scorsonère ayant subi l'action des rayons X.

La hauteur de chaque prisme représente l'accroissement (poids frais) des colonies tissulaires pendant chaque passage, en pourcentage de celui des colonies témoins non irradiées.

La partie supérieure hachurée des prismes correspond à la restauration des colonies irradiées sous l'action de la présence de la fraction A_4 dans le milieu au cours du premier passage.

apparentées aux acides nucléiques. Loutchnik [5], qui a employé comme critère biologique la croissance de plantules de Pois et la survie de Souris, a pu constater une radiorestauration due à l'extrait de Levure. Il a démontré que le principe actif contenu dans l'extrait de Levure était l'acide ribonucléique et non les acides aminés, les vitamines ou les protéines.

L'action du RNA extrait de la Levure sur la survie des souris et des rats irradiés fut d'ailleurs confirmée par d'autres chercheurs ainsi que celle du RNA extrait des cellules de la rate [[6], [7]]. D'autre part, Hollaender et ses collaborateurs étudient depuis quelques années l'action radiorestauratrice exercée sur les Bactéries par un même facteur provenant de ces deux sources : Levure et rate [[8], [9]].

Kanazir et coll. [[10], [11]] ont encore signalé que seuls les acides nucléiques natifs d'une espèce donnée manifestent des propriétés radiorestauratrices à l'égard de la même espèce qu'il s'agisse de rats ou de colonies bactériennes (*Salmonella typhimurium*) soumis aux rayons X. Selon les mêmes auteurs, les produits de dégradation de ces acides nucléiques sont inactifs. Par contre, d'autres travaux [[12], [13]] indiquent une activité non négligeable de certains désoxyribonucléotides pyrimidiques.

Les différentes conclusions indiquées ci-dessus, parfois contradictoires, en raison de la variété des réactions biologiques étudiées, ne nous permettent pas de généraliser les nôtres.

Nous pouvons cependant affirmer qu'en ce qui concerne la croissance des tissus végétaux cultivés *in vitro*, certaines substances non auxiniques douées de propriétés exito-formatrices, et par conséquent pouvant être considérées comme des kinines, possèdent la propriété supplémentaire de pouvoir restaurer également la croissance des tissus endommagés par les rayons X.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. JONARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 588.
(2) R. BOURIQUET et A. KOVOOR, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5391.
(3) R. JONARD, *Thèse*, Paris (sous presse).
(4) A. KOVOOR et C. RUCH, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3352.
(5) N. V. LOUTCHNIK, *Biokhimiya*, 23, 1958, p. 146-153.
(6) K. D. DETRE et S. C. FINCH, *Science*, 128, 1958, p. 656-657.
(7) F. ELLINGER, *Radiation Res.*, 9, 1958, p. 111.
(8) A. HOLLAENDER, in *Advances in Radiobiology*, 1957, Oliver and Boyd, Londres, p. 123-131.
(9) G. E. STAPLETON, J. SBARRA et A. HOLLAENDER, *J. Bact.*, 70, 1955, p. 7-14.
(10) D. KANAZIR, O. Ž. ČEČUK, B. N. KRAJINČANIĆ et T. A. HUDNIK, *Bull. Inst. Nucl. Sc. « Boris Kidrich »*, 9, 1959, p. 133-144.
(11) D. KANAZIR, A. BEĆAREVIĆ, B. PANJEVAC, M. SIMIĆ et G. RISTIĆ, *Bull. Inst. Nucl. Sc. « Boris Kidrich »*, 9, 1959, p. 145-153.
(12) Z. KARPFEL, J. SOŠKA et V. DRÁŠIL, *Nature*, 183, 1959, p. 1600-1601.
(13) J. SOŠKA, V. DRÁŠIL et Z. KARPFEL, 2e *Congr. intern. : L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Actes de la Conférence internationale de Genève*, 23, 1958, p. 34, éd. Nations Unies, 1959.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire C. P. E. M., Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Action de la* 6-*méthoxy-benzoxazolinone sur la croissance* in vitro *d'*Helminthosporium turcicum *et de* Gibberella zeæ. Note (*) de M. **Paul Molot**, transmise par M. Pierre Dangeard.

La 6-méthoxybenzoxazolinone (R. F. A.), un des facteurs de résistance du maïs à la Pyrale (*Ostrinia nubilalis*), agit *in vitro* sur la croissance d'*Helminthosporium turcicum*, agent de la brûlure des feuilles et sur celle de *Gibberella zeæ*, responsable des verses parasitaires du maïs. Cette action dépend de la concentration en substance active. A dose élevée, supérieure à 10^{-6}, on observe une inhibition de la croissance, à dose plus faible, une stimulation.

Dans les feuilles de plantules de blé et de seigle, Virtanen et coll. ([1]) découvraient en 1956 la 6-méthoxybenzoxazolinone, considérée comme un facteur antifongique déterminant la résistance à *Fusarium nivale*.

Un an plus tard, dans un travail tout à fait indépendant, la même substance était isolée aux U. S. A. [([2]), ([3]), ([4])] et identifiée comme le facteur de résistance (R. F. A.) à la Pyrale du maïs, *Ostrinia nubilalis*.

Par la suite, la 6-méthoxybenzoxazolinone devait se révéler inhibitrice, non seulement à l'égard de *Fusarium nivale*, mais aussi à l'égard de moisissures banales *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus stolonifera* ([3]) et également de parasites du maïs *Diplodia zeæ* [([4]), ([5])], *Fusarium moniliforme*, *Gibberella zeæ* ([3]), *Xanthomonas stewartii* ([6]).

La 6-méthoxybenzoxazolinone n'existe en quantité importante chez le maïs que durant les premiers stades végétatifs, époque à laquelle la plante s'avère résistante à la Pyrale (*cf.* travaux de Beck) et aussi à la brûlure des feuilles causée par *Helminthosporium turcicum* ([7]). Nous avons donc pensé qu'elle pouvait avoir une action sur la croissance *in vitro* de ce champignon.

Craignant de masquer l'effet du R. F. A., nous avons utilisé un milieu de culture relativement pauvre dont la teneur en éléments nutritifs était réduite de moitié par rapport à celle de notre milieu classique ([8]). Nous avons inclus des quantités variables (obtenues par dilutions successives) de R.F.A. chimiquement pur que nous avons pu nous procurer grâce au Docteur Beck. La gamme des concentrations allait de 10^{-9} à 10^{-4}. Le R. F. A. ayant la propriété de résister assez bien à la chaleur, nous avons procédé à la stérilisation du milieu par un autoclavage modéré de 5 mn à 105°. Puis le milieu a été coulé dans des boîtes de Pétri de 12 cm de diamètre à raison de 10 ml par boîte. Selon une technique originale que nous avons déjà décrite ([7]), l'ensemencement a été réalisé par des fragments de mycélium calibrés à l'emporte-pièce et disposés au centre de chaque boîte. La croissance du champignon s'effectue à l'obscurité totale dans une chambre à la température constante de 22°. Avant que la surface de la gélose ne soit complètement envahie par ce mycélium,

on décalque sur papier transparent le front de progression du parasite, puis on découpe chaque disque de papier qu'on pèse. Le poids obtenu est proportionnel à la surface recouverte par le champignon dans chaque boîte de Pétri. Nous avons ainsi une mesure indirecte de la croissance.

A côté d'*Helminthosporium turcicum*, nous avons dans le même essai étudié l'action du R. F. A. sur *Gibberella zeæ*. De plus, nous avons cru bon de mettre en parallèle l'influence d'un autre phénol, l'hydroquinone, sur la croissance de *Gibberella zeæ*, ce travail étant effectué par une technique similaire. Pour obtenir avec les deux champignons des extensions en diamètre comparables, les relevés sont effectués au bout de 4 jours pour *Gibberella zeæ* et de 7 jours pour *Helminthosporium turcicum*. Dans ces conditions, la croissance des deux parasites sur milieu nutritif exempt de toute trace de R. F. A. est identique. Elle donne un poids moyen de disque de papier de 250 mg et est figurée sur le graphique par une droite T parallèle à l'axe des abscisses.

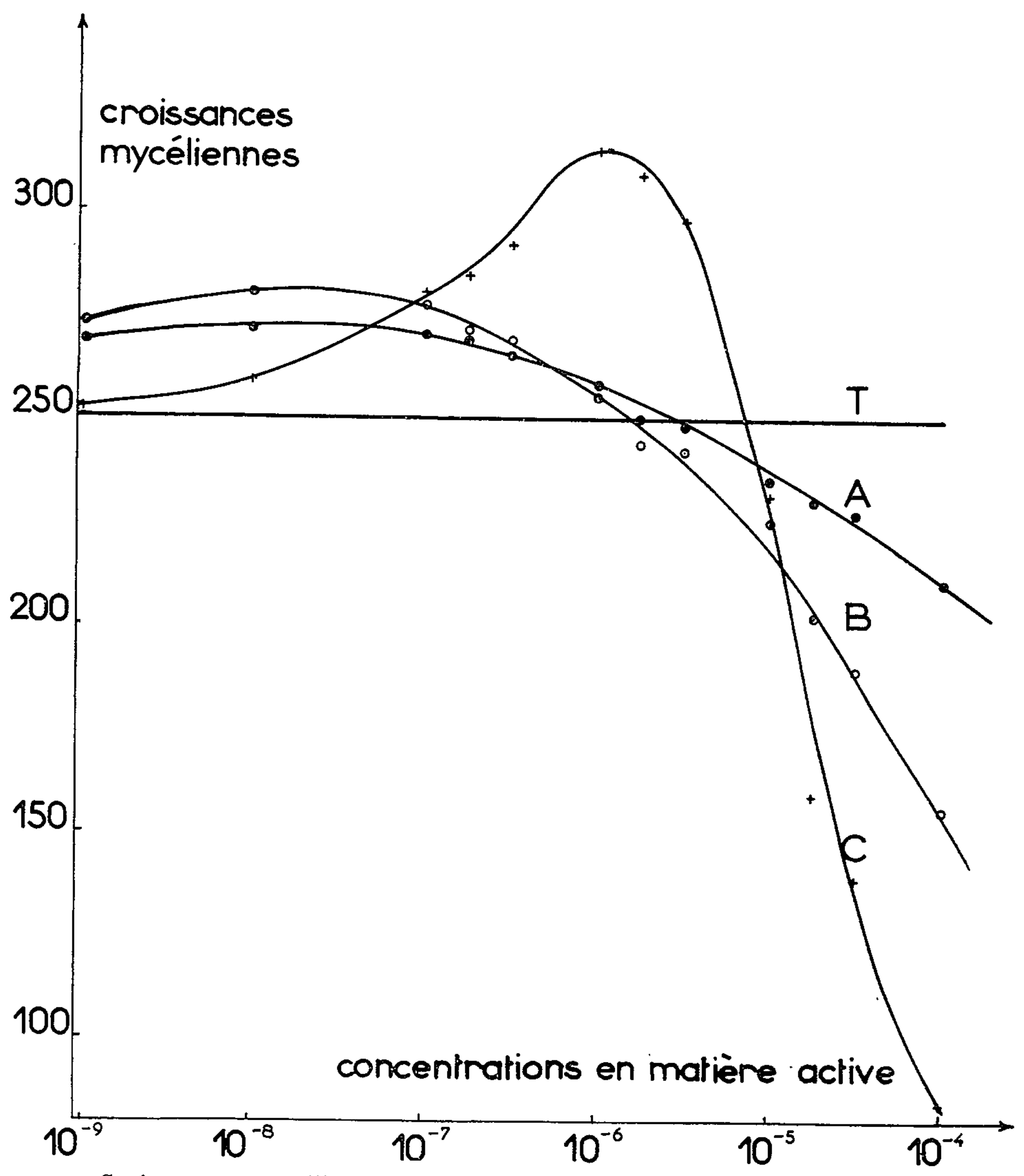
*Poids moyen en milligrammes du disque de papier (cinq boîtes de Pétri) représentant la croissance mycélienne d'*Helminthosporium turcicum *et de* Gibberella zeæ *sur des milieux nutritifs renfermant des phénols.*

Concentrations en matière active.	6-méthoxybenzoxazolinone.		Hydroquinone.
	Helminthosporium turcicum.	*Gibberella zeæ.*	*Gibberella zeæ.*
0	250	250	250
10^{-9}	273	269	251
10^{-8}	280	271	259
10^{-7}	277	270	280
$2,5.10^{-7}$	271	269	284
5.10^{-7}	269	265	292
10^{-6}	255	258	316
$2,5.10^{-6}$	244	250	308
5.10^{-6}	242	249	297
10^{-5}	225	235	231
$2,5.10^{-5}$	202	230	159
5.10^{-5}	189	227	138
10^{-4}	155	210	84

Ces résultats dont la plus petite différence significative est de l'ordre de ± 7 mg ont été reportés sur le graphique suivant.

L'action inhibitrice de la 6-méthoxybenzoxazolinone se fait sentir non seulement sur la croissance de *Gibberella zeæ*, mais encore et d'une façon beaucoup plus nette sur celle d'*Helminthosporium turcicum*. Elle commence à s'exercer à partir de concentrations de l'ordre de 10^{-6} et va en s'accentuant au fur et à mesure que les teneurs en substance active augmentent. De plus, nous pouvons noter un phénomène nouveau qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été signalé. A des concentrations très faibles, inférieures à 10^{-6}, le R. F. A. joue un rôle stimulant et cela aussi bien pour

Gibberella zeæ que pour *Helminthosporium turcicum*. L'hydroquinone donne une réponse identique. Ce renversement d'effet biologique en fonction de la concentration, bien connu dans d'autres cas, pourrait être assez



Croissances mycéliennes *in vitro* à différentes concentrations de :
A. 6-méthoxybenzoxazolinone : *Gibberella zeæ*.
B. » : *Helminthosporium turcicum*.
C. Hydroquinone : *Gibberella zeæ*.
T. Témoin sans 6-méthoxybenzoxazolinone et sans hydroquinone.
Action de la 6-méthoxy-benzoxolinone sur la croissance *in vitro* d'*Helminthosporium turcicum* et de *Gibberella zeæ*.

général chez l'ensemble des composés phénoliques. Dans un travail récent de microbiologie du sol, cette idée a été exprimée par Knösel ([9]). Selon cet auteur, les acides phénols libérés par la décomposition des plantes exerceraient à faible concentration un effet stimulant sur les microorganismes du sol, tandis qu'à doses plus élevées leur action deviendrait inhibitrice.

De cette étude, il ressort que la 6-méthoxybenzoxazolinone agit non seulement sur la Pyrale, mais aussi sur des parasites cryptogamiques, en particulier *Helminthosporium turcicum*. Ceci laisse entrevoir des possibilités de sélection nouvelles basées sur le choix de lignées de maïs plus riches en R. F. A.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) A. I. Virtanen, P. K. Hietala et O. Wahboos, *Suomen Kemis B.*, 29, 1956, p. 143.
(2) E. E. Smissman, J. B. Lapidus et S. D. Beck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4697-4698.
(3) S. D. Beck et J. E. Stauffer, *Ann. Entom. Soc. America*, 50, 1957, p. 166-170.
(4) R. S. Loomis, S. D. Beck et J. E. Stauffer, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 379-385.
(5) N. J. Whitney et C. G. Mortimore, *Nature*, 184, 1959, p. 1320.
(6) N. J. Whitney et C. G. Mortimore, *Nature*, 189, 1961, p. 596-597.
(7) P. M. Molot et J. Simone, *Ann. Epiph.*, 13, 1962, p. 77-93.
(8) C. M. Messiaen, R. Lafon et P. M. Molot, *Ann. Epiph.*, 4, 1959, p. 441-474.
(9) D. Knösel, *Z. Pflanz. Düngung Bodenkunde*, 85, 1959, p. 58-66.

(*Station de Pathologie végétale I. N. R. A., Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

ENTOMOLOGIE. — *Dynamique de la fonction ovarienne chez les Polistes* (Hymén. Vesp.). *Cas de l'ouvrière.* Note (*) de MM. **Jacques Gervet** et **Alain Strambi**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le genre *Polistes*, aucun critère morphologique connu ne permet de séparer avec certitude les ouvrières des reines. En pratique, les deux castes se distinguent par les caractères suivants (*cf.* Deleurance) ([1]) :

— la plupart des ouvrières, dans une société normale, ne pondent pas; les ouvrières pondeuses, peu fréquentes, ont *toujours* une faible fécondité ([2]);

— les ouvrières ne s'accouplent pas et refusent les avances des mâles;

— les ouvrières *isolées* sont incapables de fonder un nid ([3]), mais dans la société saine, leur comportement reproducteur est potentiellement complet; comme chez les fondatrices, il existe cependant des différences marquées entre sujets;

— les ouvrières entrent en activité quelques jours après leur naissance; elles meurent au plus tard au cours de l'hiver qui suit; par contre, les futures fondatrices subissent une diapause ovarienne de plusieurs mois et n'entament qu'ensuite leur activité reproductrice.

Pour préciser la nature de ces différences entre castes, on a entrepris l'analyse du fonctionnement de l'ovaire chez l'ouvrière. Faute de critère morphologique, nous avons sélectionné les sujets sur la base suivante :

— participation active au travail social (notamment construction et récolte des proies);

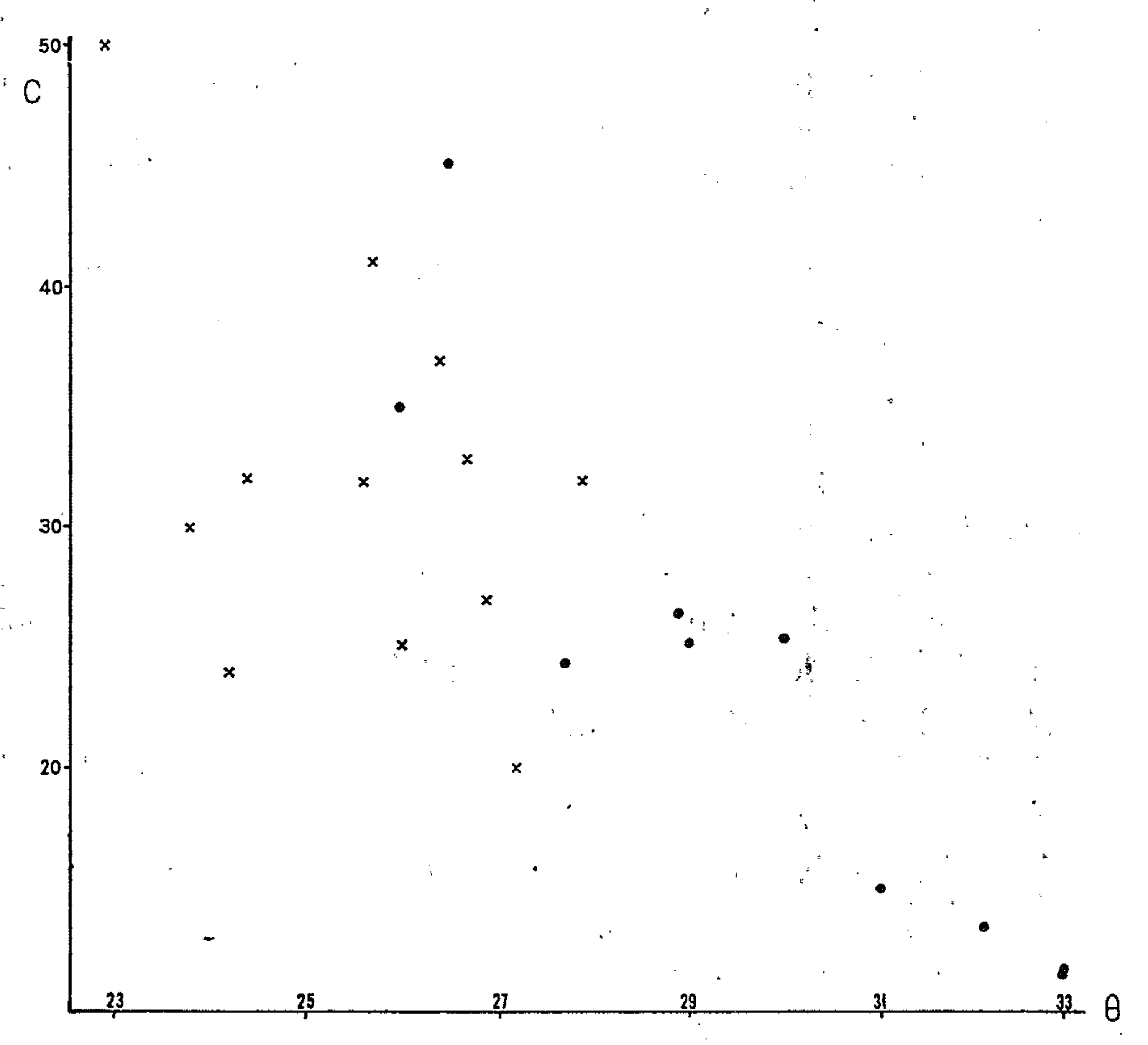
— corps gras peu abondant;

— absence de diapause ovarienne.

L'ovaire des ouvrières est généralement petit. Son degré de développement se mesure par l'indice ovarien, *i*, longueur moyenne du plus grand ovocyte de chaque ovariole. L'indice sera exprimé en unités relatives (1 = 0,166 mm). Le calcul, pour un lot de 55 ouvrières d'âge compris entre 5 et 110 jours a montré une valeur moyenne de *i* égale à 1,9 pour une médiane de 1,7 et un écart-type de 0,5. Nous n'avons rencontré qu'une seule ouvrière à indice ovarien dépassant 6; à titre de comparaison, la longueur d'un œuf prêt à être pondu est de 13 à 14.

Quel que soit son degré de développement, l'ovaire d'ouvrière produit continuellement des ovocytes qui croissent puis dégénèrent avant d'atteindre la taille définitive. La dissection montre, à la base de chaque ovariole, un ovocyte en voie de résorption. En outre, si l'on sectionne la partie proximale de l'ovariole (contenant le germarium), la partie restante se vide progressivement ([4]).

On a vu [Strambi ([5])] que les courbes ovariennes individuelles (ou courbes de croissance en longueur des ovocytes) des diverses reines en période de ponte se recouvrent très exactement si l'on fait coïncider les points relatifs au premier et au dernier ovocyte. Chez les ouvrières, chaque courbe ovarienne individuelle peut être ajustée sur celle d'une reine. L'ovocyte d'ouvrière suit donc la même loi; cependant, il dégénère avant d'achever sa croissance.



Corrélation entre temps de croissance (C) et température moyenne (θ).
× Ouvrières;
● Reines en activité (Strambi) ([5]).

On peut donc, comme pour la reine, reconnaître trois paramètres fondamentaux qui définissent entièrement la dynamique de la fonction ovarienne :

— le débit de chaque germarium g; la guêpe étant maintenue dans des conditions stables, on suppose que ce débit est à peu près uniforme;

— la durée de séjour de l'ovocyte dans l'ovariole — temps S — entre le moment où il quitte le germarium et celui où il dégénère;

— la durée de croissance de l'ovocyte, C, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre la taille d'un œuf mûr. On l'obtient par extrapolation. Pour un ovocyte atteignant la maturité, S et C se confondent.

La méthode employée par A. Strambi ([5]) permet de mesurer ces trois paramètres. A cause du petit nombre et de la taille réduite des ovocytes, son application entraîne ici une marge d'erreur plus grande.

Valeurs des paramètres fondamentaux de la dynamique ovarienne pour un lot d'ouvrières.

☿.	148.	238.	668.	694.	755.	924.	978.	1043.	1057.	1065.	1165.	1180.
S......	24,4	23,8	26,9	26,4	27,9	27,2	26,7	25,6	22,9	25,7	26	24,4
C......	24	30	27	19,5	32	20	32,8	31,9	50	41	25,2	32
g......	0,33	0,25	0,25	0,27	0,30	0,50	0,25	0,25	0,25	0,35	0,37	0,25
θ......	24,4	23,8	26,9	26,4	27,9	27,2	26,7	25,6	22,9	25,7	26	24,4

☿, matricule; s, durée de séjour de l'ovocyte; c, durée de croissance de l'ovocyte; g, débit d'un germarium (débit des ovaires : $G = 6g$); θ, température moyenne.

Le tableau donne les résultats pour un lot de 12 ouvrières appartenant à différents nids, ainsi que les températures moyennes correspondantes θ. La figure montre la variation de C en fonction de θ; on a porté également les valeurs précédemment obtenues ([5]) pour un groupe de reines en période de ponte.

La croissance ovocytaire n'apparaît pas plus lente pour les ouvrières que pour les reines. Ceci n'exclut pas une différence légère dont la mise en évidence exigerait des techniques plus précises. Par contre, la durée S paraît plus faible. La différence essentielle entre ovaires d'ouvrières et de reines concernerait donc la durée du séjour de l'ovocyte dans les ovarioles.

Conclusions. — La différence de fonctionnement entre ovaires de reine et d'ouvrière résulterait du paramètre S. Alors que, chez la femelle active, l'ovocyte reste dans l'ovariole jusqu'à sa maturité, son développement est précocement arrêté chez l'ouvrière et il dégénère. Cette divergence dans l'évolution de l'ovocyte est probablement due à des facteurs endocrines : l'état humoral de l'ouvrière raccourcirait la longévité de l'ovocyte, s'opposant ainsi à son développement complet.

L'allure exponentielle de la courbe de croissance ovocytaire explique qu'une faible variation de S entraîne une variation importante de l'indice ovarien.

On conçoit alors qu'un changement humoral léger suffise à permettre la maturation des œufs. L'apparition des ouvrières pondeuses pourrait ainsi provenir, en partie au moins, d'une modification des activités endocrines consécutives à des changements du milieu externe.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Ed.-Ph. Deleurance, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, 34, 1952, p. 141-155.

(2) De nombreuses fondatrices sont également peu fécondes.

(3) Les ouvrières peuvent cependant reconstruire leur nid en cas de destruction.

(4) Une telle sélection, en fait, biaise l'échantillonnage car elle exclut les ouvrières très peu actives.

(5) A. Strambi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2012.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

PARASITOLOGIE. — Gynopœcilia pseudovipara *n. gen., et cycles endoxènes chez les Nématodes zooparasistes.* Note (*) de MM. **Alain G. Chabaud**, **Yves J. Golvan**, Mlle **Odile Bain** et M. **Édouard R. Brygoo**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Description préliminaire d'un Nématode parasite de l'intestin de Mantes malgaches. Nous proposons le nom de *Gynopœcilia pseudovipara* n. gen., n. sp., type de la sous-famille *Gynopœciliinæ*, n. sub. fam., rattachée à la famille *Diplogasteridæ*. La biologie est aussi aberrante que la morphologie. Un phénomène de pœcilogynie permet un cycle endoxène vivipare et un exocycle réalisé par des larves rendues résistantes grâce à une adaptation particulière de l'utérus maternel.

Environ 5 % des larves âgées ou des imagos des deux Mantes *Polyspilota æruginosa* Goeze et *Mantis viridis* Saussure (déterm. L. Chopard), récoltées dans les jardins de l'Institut Pasteur à Tananarive, en mars 1964, sont parasitées par des Nématodes intestinaux.

Ces Nématodes paraissent être des Diplogasteridæ fortement modifiés par la vie parasitaire. Il est nécessaire de créer pour eux un nouveau genre, type d'une sous-famille particulière *Gynopœciliinæ* n. sub. fam. Nous proposons la définition suivante :

Gynopœcilia n. gen. *Diplogasteridæ*, *Gynopœciliinæ*.

Capsule buccale atrophiée. Isthme et bulbe œsophagien ayant la même structure que l'intestin (parois très épaisses chargées de substances de réserve). Femelles à vulve très postérieure. Monodelphie. Pœcilogonie avec femelles pondant des larves de grande taille destinées à un cycle endoxène et femelles formant des larves de petite taille, infestantes, susceptibles d'être emprisonnées par la rétraction de l'utérus. Mâles à queue allongée, sans ailes caudales et sans organe préanal. Espèce type unique : *Gynopœcilia pseudovipara* n. sp., parasite de l'intestin des Mantes.

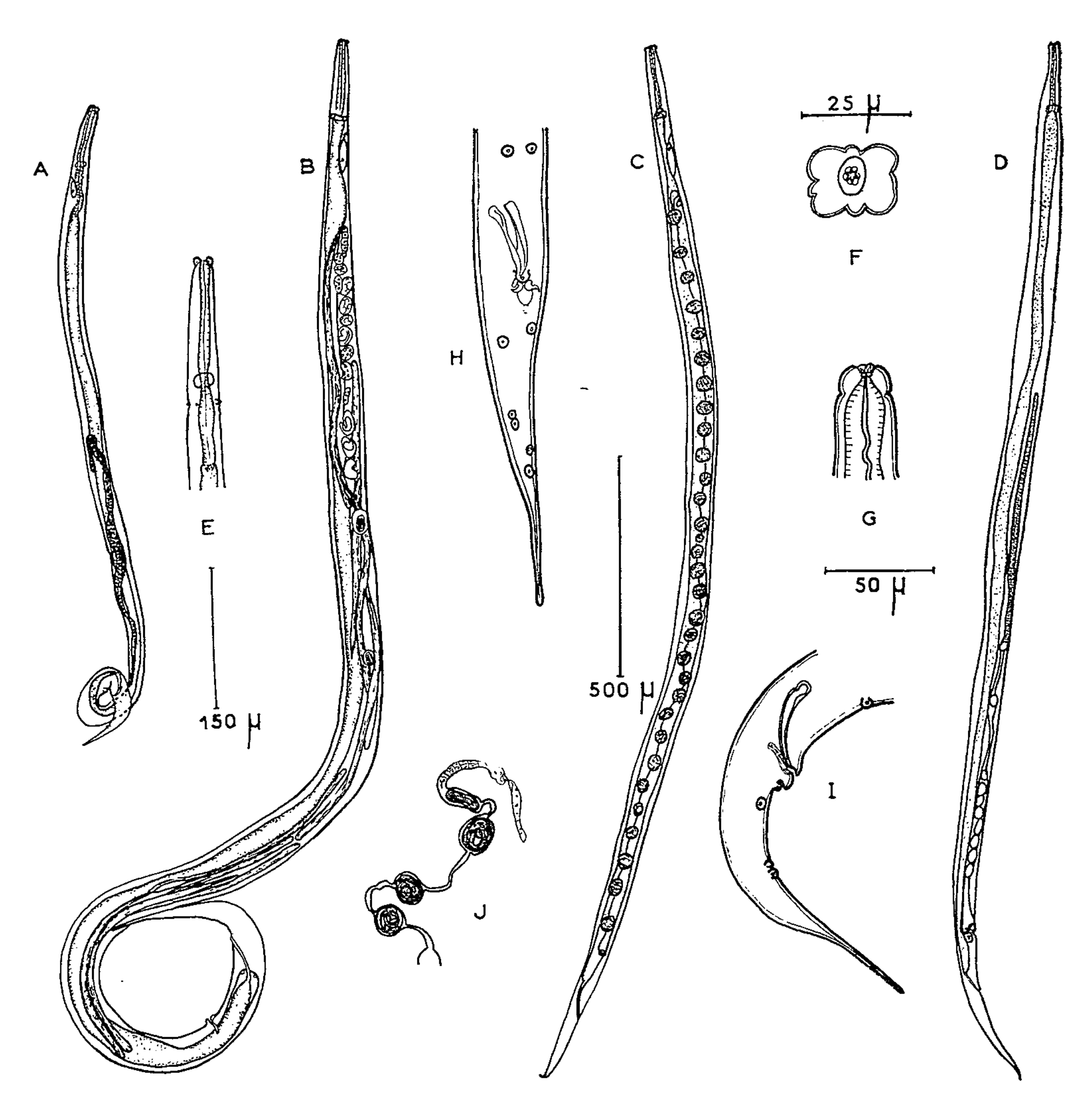
Il existe trois types différents de femelles :

a. Les femelles magnilarvipares (*fig.* B) ont dans l'utérus tous les stades du développement depuis l'œuf jusqu'à de très grandes larves (900 μ) arrivées à la fin du 3e stade. Les larves sont pondues et continuent leur développement sur place, selon un cycle endoxène, c'est-à-dire s'effectuant dans l'organe, sans aucune migration.

b. Les femelles minilarvipares ont un utérus qui ne contient aucun œuf ou larve en cours de développement; on y trouve environ 25 larves, toutes de même taille (350 μ), arrivées à la fin du 2e stade larvaire. Ces larves infestantes ne sont pas pondues dans l'intestin.

c. Les femelles pseudovipares (*fig.* C) renferment environ 25 œufs sphériques, contenant chacun une larve longue de 350 μ. En fait, ce ne sont pas des œufs, mais des larves identiques à celles des femelles minilarvipares qui se trouvent emprisonnées une à une dans l'utérus rétracté en un cordon moniliforme. Ces larves doublement protégées par l'utérus et par le corps de la femelle, sont résistantes à la dessiccation et bien adaptées à la dissémination du parasite dans le milieu extérieur.

Les spécimens prélevés chez les Mantes et conservés dans de l'eau ordinaire résistent au moins 3 semaines en vivant aux dépens des réserves accumulées dans les parois intestinales et dans le bulbe œsophagien. Dans ces conditions, les femelles larvipares changent de type morpho-



A, mâle; B, femelle magnilarvipare; C, femelle pseudovipare; D, femelle juvénile; E, œsophage du mâle; F, tête femelle, vue apicale; G, *id.*, vue latérale; H, extrémité postérieure mâle, vue ventrale; I, *id.*, vue latérale; J, ovaire et début de l'utérus d'une femelle pseudovipare.

A-D : 500 μ; E-J : 150 μ; F : 25 μ; G-I : 50 μ.

logique : les femelles minilarvipares se transforment très rapidement en femelles pseudovipares. Les femelles magnilarvipares paraissent pondre les larves ayant dépassé le 3[e] stade infestant et conservent au contraire les larves infestantes pour se transformer en femelles minilarvipares, puis en femelles pseudovipares. Ces dernières ne subissent aucun changement.

Les cycles endoxènes sont connus dans trois groupes de Nématodes zooparasites :

— *Oxyuroidea* : Chez *Tachygonetria vivipara* (Wedl) étudié par Seurat ([1]), les femelles ovipares du cycle normal sont conservées et se reproduisent par exocycle, c'est-à-dire par passage des œufs dans le milieu extérieur et par contamination d'autres animaux; les femelles pœcilogyniques vivipares pondent des larves effectuant l'endocycle.

— *Cosmocercoidea* : Tous les représentants de la famille des *Atractidæ* se reproduisent par endocycle. L'exocycle n'est plus assuré que par l'expulsion massive de larves ou d'adultes, non adaptés à la résistance dans le milieu extérieur, et qui paraissent devoir être ingérés très rapidement par un hôte nouveau pour que la transmission s'effectue (Petter) ([2]).

— *Rhabditoidea* : Le cas que nous décrivons s'accompagne comme pour *Tachygonetria vivipara* de pœcilogonie, mais les femelles contaminant le milieu extérieur ne sont plus comparables à celles des cycles primitifs. Les femelles magnilarvipares assurant l'endocycle et les femelles pseudovipares assurant l'exocycle sont toutes deux des formes très spécialisées.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) L. G. Seurat, *C. R. Soc. Biol.*, 74, 1913, p. 1089.
([2]) A. J. Petter, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4016.

(Laboratoire de Zoologie, Vers, Muséum National d'Histoire naturelle, 57, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE. — *Observation au microscope électronique du passage d'hématies à travers la paroi des capillaires fœtaux dans le placenta humain.* Note (*) de M. **Maurice Mayer** (+), Mme **Jeanine Nguyen H. Anh** et M. **Maurice Panigel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude systématique de l'ultrastructure des capillaires fœtaux dans les villosités d'une cinquantaine de placentas humains normaux ou pathologiques, nous a, dans un cas exceptionnel, permis de mettre en évidence les modalités de la traversée de la paroi endothéliale par des globules rouges, à l'aide de coupes sériées.

L'existence maintenant reconnue du passage transplacentaire d'hématies fœtales dans le sang maternel, présente un intérêt considérable pour la physiologie et la pathologie obstétricales. On s'est demandé si ce passage était la conséquence de déchirures accidentelles ou pathologiques de la « membrane placentaire » ou si l'issue des globules sanguins hors de la circulation fœtale résultait d'un phénomène de diapédèse.

Dans le placenta humain qui est de type hémo-chorial, la paroi des capillaires fœtaux dont nous avons récemment décrit l'infrastructure [8] représente avec le trophoblaste, un des constituants essentiels de la barrière placentaire. Il convient donc de préciser si le passage des hématies à travers l'endothélium est une *traversée* dépendant de l'activité même du globule rouge susceptible de se déformer afin de se frayer un chemin [7], ou bien si l'issue de ces hématies hors de la lumière du capillaire ne résulte pas du *transfert* d'un globule inerte qui se laisse capturer, englober puis véhiculer par le cytoplasme endothélial dont la seule activité détermine le phénomène [9]. La voie que suit l'hématie fœtale à travers les éléments constituant la paroi du capillaire, est également intéressante à retracer : sortie à travers le cytoplasme endothélial lui-même ou issue par l'espace intercellulaire au niveau des jonctions entre cellules endothéliales.

L'observation de l'ultrastructure d'un placenta à terme (820 g) dont l'aspect extérieur fait déjà suspecter une anomalie vasculaire (coloration violacée, absence de saignement sur la surface coupée lors du prélèvement) a été effectuée à la suite d'un diagnostic clinique mal précisé de grossesse pathologique ayant pourtant mené à l'accouchement d'un nouveau né vivant apparemment normal (3 370 g). Nous avons prélevé plusieurs fragments dans des zones différentes de l'arbre villositaire de ce placenta. L'examen histologique classique révèle l'engorgement en hématies du réseau capillaire fœtal dans les villosités ainsi qu'une certaine stase sanguine à ce niveau du lac maternel intervilleux.

L'observation au microscope électronique (après fixation au mélange de Palade et inclusion à l'araldite) de coupes ultraminces d'un fragment proche de la plaque basale de ce placenta nous a permis de confirmer l'existence d'anomalies diverses dans l'ultrastructure des villosités : pauvreté en

EXPLICATION DES FIGURES.

Pl. I. — Les constituants de la barrière placentaire dans le cas étudié (G × 13 750).

Pl. II. — Les stades successifs de la traversée de l'endothélium par l'hématie. *a* (G × 13200), *b* (G × 8 500), *c* (G × 13 200), *d* (G × 8 500).

E, endothélium; Hf, Hématie fœtale; mb, membrane basale du capillaire; Mb, membrane basale du trophoblaste; P, péricyte; Pl, plaquette sanguine; S, syncytium; LSI, lac sanguin maternel intervilleux; Lu, lumière du capillaire fœtal de la villosité.

microvillosités de la surface libre du syncytium, richesse relative du stroma conjonctif en fibres collagènes, épaississement important de la membrane basale trophoblastique et individualisation d'une membrane basale continue autour de nombreux capillaires (*pl.* I). L'anomalie qui a particulièrement attiré notre attention est, sans conteste, la traversée par des cellules sanguines de la paroi des capillaires villositaires : aussi bien de leucocytes que d'hématies fœtales. Les modalités de la sortie des globules rouges à travers la paroi endothéliale de ces capillaires, ont pu être illustrées grâce à l'observation de certaines de nos coupes sériées (*pl.* I et II, *a*, *b*, *c* et *d*). Ces micrographies montrent bien la succession morphologique des stades menant à l'issue de l'hématie. Cette dernière se déforme progressivement au fur et à mesure qu'elle s'enfonce en profondeur dans le cytoplasme endothélial au niveau (ou tout au moins au voisinage) d'une jonction (flèche). Ce globule rouge finit par se placer entre l'endothélium et sa membrane basale (*pl.* II, *d*).

Conclusion. — Notre observation permet ainsi de préciser que (tout au moins dans des conditions pathologiques), certaines hématies peuvent traverser la paroi endothéliale des capillaires villositaires du placenta humain.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) H. W. FLOREY et L. H. GRANT, *J. Pathol. Bacteriol.*, 82, 1961, p. 13.
(2) J. V. HURLEY et N. XEROS, *Austral. J. Exptl. Biol.*, 39, 1961, p. 609.
(3) J. V. HURLEY, *Ann. New York Acad. Sc.*, 116, 1964, p. 918.
(4) V. T. MARCHESI et H. W. FLOREY, *Quart. J. Exptl. Physiol.*, 45, 1960, p. 343.
(5) V. T. MARCHESI, *Quart. J. Exptl. Physiol.*, 46, 1961, p. 115.
(6) V. T. MARCHESI et J. L. GOWANS, *Proc. Roy. Soc.*, London, série B, 159, 1964, p. 283.
(7) V. T. MARCHESI, *Ann. New York Acad. Sc.*, 116, 1964, p. 774.
(8) J. NGUYEN H. ANH et M. PANIGEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1056.
(9) J. R. WILLIAMSON et J. W. GRISHAM, *Amer. J. Pathol.*, 39, 1961, p. 239.

(*Laboratoire de Microscopie électronique C. N. R. S.*,
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e
et *Unité de Physiologie placentaire I.N.S.E.R.M.*,
Hôpital Saint-Antoine, Paris, 12e.)

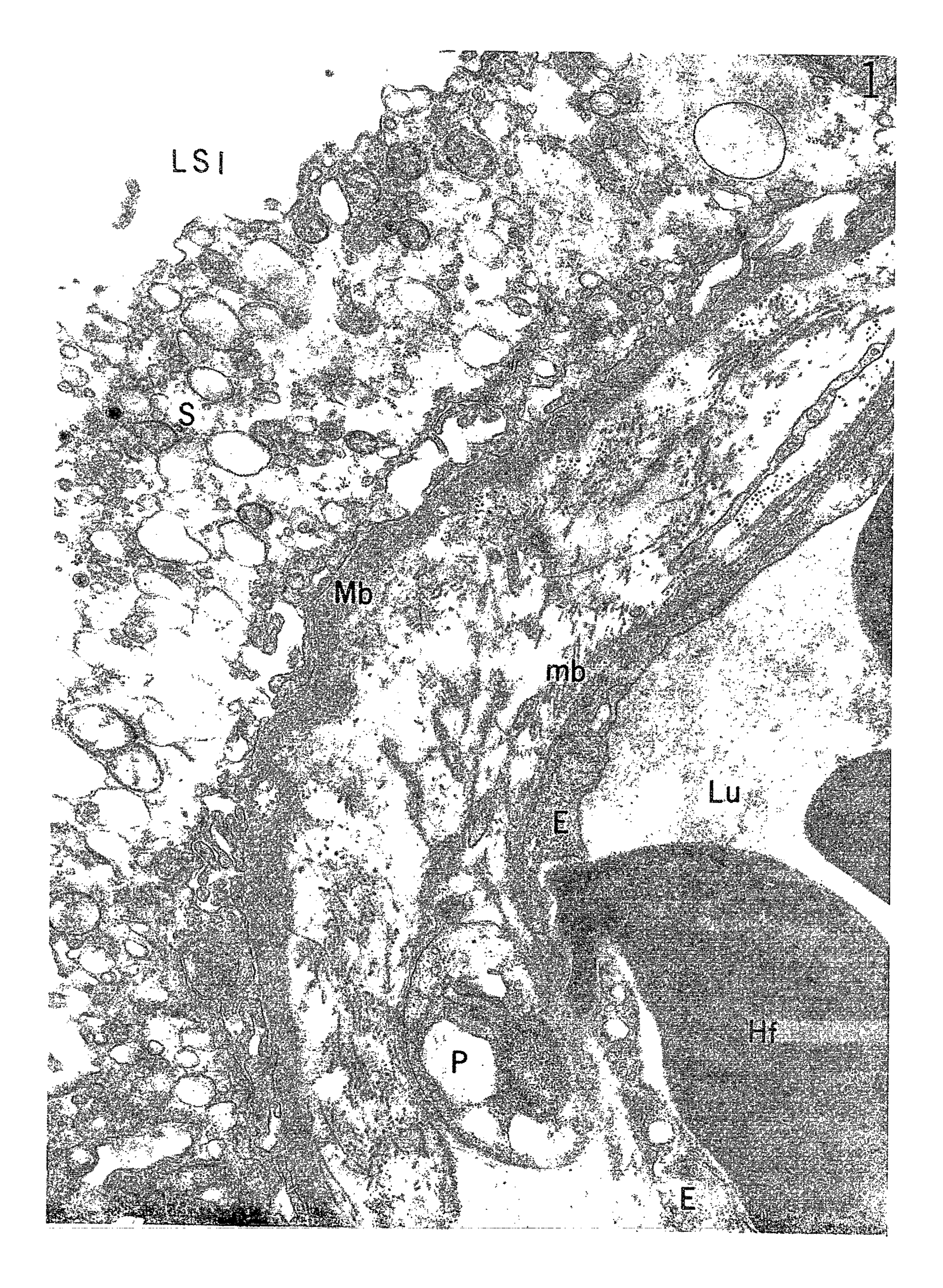
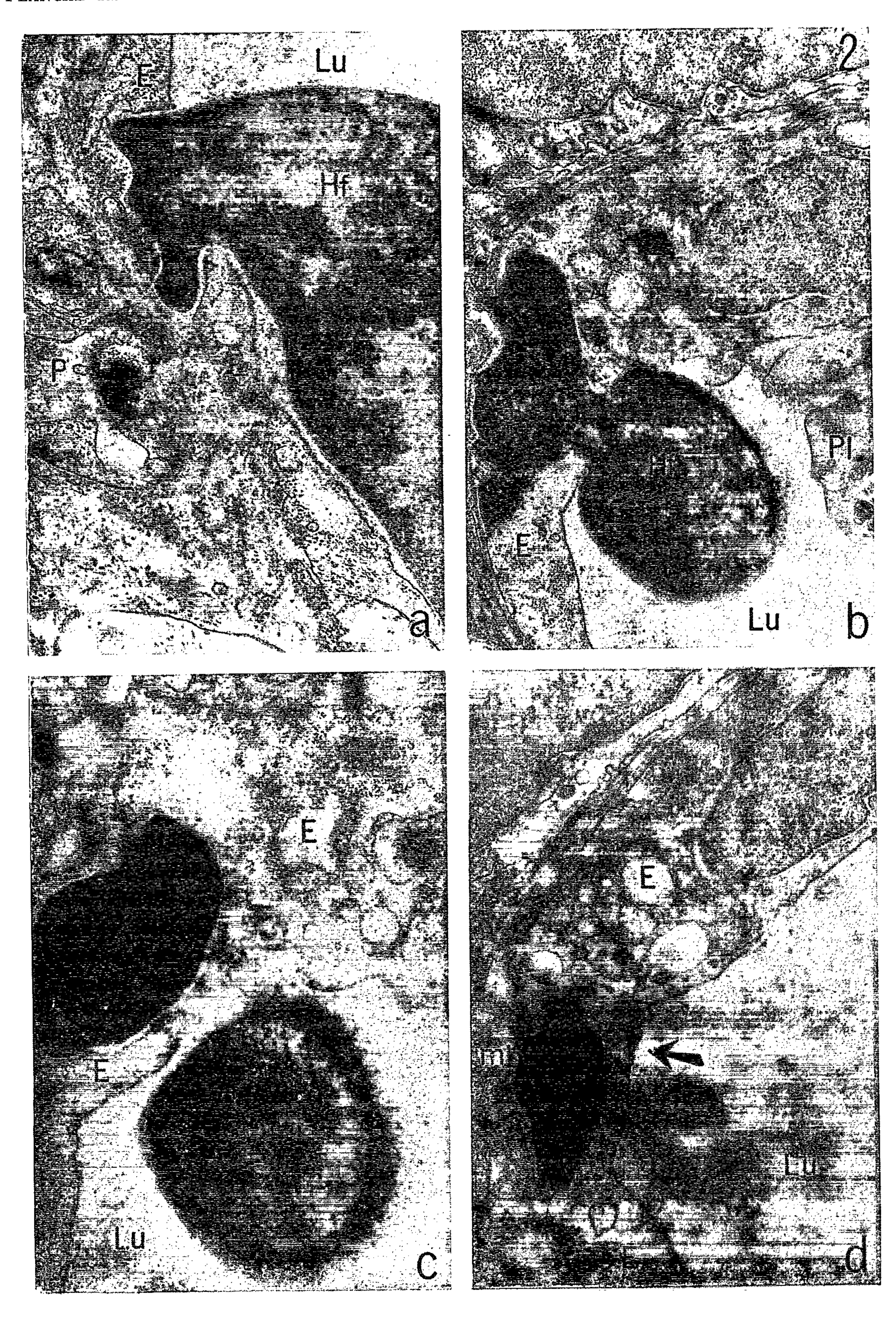

1
LSI
S
Mb
mb
Lu
E
P
Hf
E

PLANCHE II.



EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Acides mono- et diaminés : effets et antagonismes au cours du développement de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les effets inhibiteurs exercés sur le développement de l'œuf d'Oursin par les acides monoaminés de la série aliphatique augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée. Ces effets sont supprimés en présence d'acides monoaminés de chaîne plus courte. Les acides diaminés sont tous également inhibiteurs et leurs effets sont supprimés en présence d'acides monoaminés.

L'œuf fécondé d'Oursin est le siège de synthèses protéiques dont l'intensité augmente au cours du développement. Les acides aminés utilisés au cours de ces synthèses proviennent, d'une part d'une réserve de ces substances existant à l'état libre dans l'œuf et, d'autre part, des acides aminés formés au cours de la dégradation du vitellus ([1]). L'œuf d'Oursin est également capable d'incorporer, dans ses protéines, des acides aminés ajoutés à l'eau de mer ainsi que l'ont montré les expériences faites avec des acides aminés marqués avec des atomes radioactifs [([2]), ([3]), ([4])]. Avec la leucine, par exemple, on observe que le taux d'incorporation de l'acide aminé augmente rapidement pendant la période de segmentation, s'infléchit au moment de l'éclosion pour s'accroître à nouveau à partir du moment où le mésenchyme primaire se forme, et augmenter rapidement pendant la période de la différenciation du pluteus.

Nous fondant sur cette aptitude des œufs d'Oursin à incorporer les acides aminés ajoutés à l'eau de mer, nous avons étudié les effets, sur le développement, de différents acides aminés utilisés seuls ou ensemble afin de mettre en évidence des antagonismes éventuels. Dans cette Note, nous examinerons plus particulièrement les acides mono- et diaminés appartenant à la série aliphatique. Tous présentent une chaîne carbonée non ramifiée et portent une fonction amine en α.

Les œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus* sont fécondés et mis dans les solutions d'acides aminés dans l'eau de mer. Toutes les solutions sont préparées au moment de l'emploi et le pH est, si nécessaire, ajusté à pH 8,1 correspondant au pH normal de l'eau de mer. L'addition d'un sulfamide, en l'occurrence la sulfadiazine, à la concentration 1.10^{-3} M, permet d'éviter le développement de bactéries généralement favorisé par la présence des acides aminés. Toutes les cultures sont faites à la température du laboratoire.

L'acide DL-2-aminocaprylique (1.10^{-3} M) arrête le développement des œufs au stade morula. Avec une concentration plus faible, 2.10^{-4} M, le stade blastula est atteint et les cellules mésenchymateuses primaires sont formées. Ces larves ne se développent pas au-delà du stade blastula, même après report dans l'eau de mer normale. Chez les larves traitées au

stade blastula par l'acide DL-2-aminocaprylique (1.10^{-3} M), l'arrêt du développement est immédiat. Avec la DL-norleucine (1.10^{-2} M), le développement s'arrête au stade gastrula; les spicules ne sont pas formés. En présence de DL-norvaline (1.10^{-2} M), on obtient des larves prismatiques et des pluteus dont la taille est inférieure à celle des témoins.

Les larves atteignent le stade pluteus dans les cultures contenant de l'acide L-α-aminobutyrique ou de la L-alanine (1.10^{-2} M). Les plutei obtenus sont d'une taille inférieure à celle des témoins. La bouche est formée mais l'intestin prend peu d'extension; ses parois restent épaisses et sa lumière étroite. Ces larves sont, en outre, moins viables que les témoins et se lysent précocement. Aucune modification de la détermination embryonnaire, dans le sens de l'animalisation ou de la végétalisation, n'a été observée avec ces acides aminés.

Tous les acides diaminés étudiés (L-lysine, L-ornithine, acides DL-2.4-diaminobutyrique et DL-2.3-diaminopropionique) à la concentration 1.10^{-3} M, arrêtent le développement au stade morula. Contrastant avec ces observations, la L-arginine s'est montrée dépourvue d'effets inhibiteurs notables. L'arginine correspond à l'ornithine avec remplacement par un groupe guanidine de la fonction amine située en extrémité de chaîne. Le stade gastrula est atteint en présence d'arginine à la concentration 1.10^{-1} M et des petits plutei sont formés dans les solutions contenant 1.10^{-2} M d'arginine.

Les effets inhibiteurs de l'acide DL-2-aminocaprylique (1.10^{-3} M) sont supprimés en présence des acides monoaminés suivants : DL-norleucine, DL-norvaline, acide L-α-aminobutyrique et L-alanine.

Les effets inhibiteurs de tous les acides diaminés étudiés sont supprimés également en présence des mêmes acides monoaminés. Dans ces conditions, le stade atteint par les larves correspond à celui obtenu en présence de l'acide monoaminé utilisé seul, c'est-à-dire gastrula avec la norleucine et pluteus avec la norvaline, l'acide α-aminobutyrique et l'alamine.

L'effet protecteur s'observe lorsque la concentration de l'acide monoaminé est le double de celle de l'acide aminé inhibiteur. Une amélioration de l'effet protecteur est obtenue lorsque la concentration de l'acide monoaminé protecteur est 5 ou 10 fois celle de l'acide aminé inhibiteur.

Les résultats obtenus avec les acides monoaminés montrent que les effets inhibiteurs augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée. L'alanine (C 3) et l'acide α-aminobutyrique (C 4) sont moins inhibiteurs que la valine (C 5) et celle-ci est encore moins active que la leucine (C 6). C'est l'acide DL-2-aminocaprylique (C 8) qui exerce la plus forte action inhibitrice. Nous examinerons ultérieurement les effets de l'acide 2-aminoheptylique (C 7), lorsque cette substance sera disponible. On peut, d'ailleurs, prévoir que ses effets seront proches de ceux obtenus avec l'acide 2-aminocaprylique. L'augmentation de l'effet inhibiteur des acides monoaminés avec l'allongement de la chaîne carbonée est mise en évidence à la fois

par l'abaissement de la concentration inhibitrice et l'arrêt de plus en plus précoce du développement larvaire.

Les acides diaminés exercent tous des effets inhibiteurs et ceux-ci peuvent être supprimés en présence d'acides monoaminés.

Si l'on excepte l'acide 2-aminocaprylique, lequel n'est pas un constituant normal des protéines, on constate que les autres acides monoaminés sont des constituants communs (L-alanine) ou occasionnels (acide L-α-aminobutyrique) des protéines; quant à la norleucine et la norvaline, leur structure diffère peu de celle de la leucine et de la valine, constituants normaux des protéines. Des acides diaminés étudiés ici, seule la lysine est un constituant habituel des protéines, alors que les acides diaminopropionique et diaminobutyrique ne se rencontrent que dans certaines protéines particulières. Enfin, l'ornithine n'est pas un constituant naturel des protéines. La protection exercée par les acides monoaminés à l'égard des effets inhibiteurs des acides diaminés suggère que ces derniers interfèrent avec l'incorporation des acides monoaminés dans les protéines. Deux éventualités sont à envisager selon que les acides aminés inhibiteurs ne sont pas incorporés et arrêtent la synthèse des protéines, ou bien sont eux-mêmes incorporés dans les protéines. Dans ce cas, l'incorporation des acides aminés inhibiteurs entraînerait la formation de protéines anormales incompatibles avec le développement des larves. Dans le cas des acides monoaminés, l'augmentation de l'effet inhibiteur avec l'allongement de la chaîne carbonée suggère que les perturbations provoquées dans la structure des protéines sont en rapport avec la longueur de la chaîne carbonée de l'acide aminé. Considérons maintenant le cas de deux acides aminés, constituants normaux des protéines, c'est-à-dire la L-lysine et la L-alanine. La L-lysine exerce des effets inhibiteurs importants; ceux-ci peuvent résulter d'une incorporation excessive de cet acide aminé conduisant à une proportion anormalement élevée de lysine dans les protéines. En outre, la lysine peut interférer avec l'incorporation des acides aminés aliphatiques à chaîne carbonée plus courte, comme le suggère l'effet protecteur exercé par la norleucine, la norvaline, l'acide α-aminobutyrique et l'alanine. Les effets de la L-alanine sur le développement sont plus discrets, mais ils se manifestent néanmoins chez les plutei par certaines anomalies du développement de l'intestin et une diminution de la viabilité des larves. Il est possible que ces manifestations soient dues à une incorporation excessive d'alanine dans les protéines de la larve. Nous terminerons par une dernière remarque. Les synthèses protéiques que la larve effectue au cours de son développement dépendent de la fourniture des acides aminés d'origine endogène. L'acide aminé ajouté à l'eau de mer, même si celui-ci appartient aux constituants normaux des protéines, par sa pénétration dans l'œuf modifie les proportions des différents acides aminés disponibles pour les synthèses protéiques. Les perturbations du développement observées avec la lysine, et à un moindre degré avec l'alanine, suggèrent que la diffé-

renciation normale de la larve d'Oursin dépend de la fourniture équilibrée des acides aminés, ceux-ci devant se trouver dans des proportions déterminées compatibles avec l'élaboration des protéines nécessaires à la différenciation normale de la larve.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. L. KAVANAU, *Exper. Cell Res.*, 7, 1954, p. 530.

(2) T. HULTIN, *Exper. Cell Res.*, 3, 1952, p. 494.

(3) E. NAKANO et A. MONROY, *Exper. Cell Res.*, 14, 1958, p. 236.

(4) L. I. MALKIN, P. R. GROSS et P. ROMANOFF, *Devel. Biol.*, 10, 1964, p. 378.

(Université de Paris,
Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets d'une hormone œstrogène sur la différenciation sexuelle de l'embryon de Lézard vert* (Lacerta viridis *Laur.*). Note de M. **Albert Raynaud** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Parallèlement aux recherches poursuivies chez l'Embryon d'Orvet ([2]), j'ai étudié, dans une série d'expériences entreprises depuis 1957, l'influence des hormones sexuelles sur le développement de l'appareil génital du Lézard vert (*Lacerta viridis*). Ces lézards sont élevés dans de grandes cages contenant un compartiment rempli de sable dans lequel ils pondent. Les œufs sont recueillis, placés dans des cristallisoirs de verre, sur du coton stérile humide et mis à incuber dans une étuve, à 23-26°C, puis soumis à l'intervention expérimentale : dans chaque ponte, deux à trois œufs sont sacrifiés pour connaître le stade de développement atteint au début de l'expérience; les œufs d'un deuxième groupe reçoivent une injection d'hormone sexuelle et ceux du troisième groupe reçoivent une injection du solvant de l'hormone et serviront de témoins. Pour effectuer l'injection, on perce avec une fine aiguille, la coquille de l'œuf sur un côté, à hauteur de l'aire embryonnaire et on laisse s'écouler une gouttelette de liquide albumineux, ce qui diminue la pression interne de l'œuf; par l'orifice, on injecte ensuite la quantité voulue d'hormone ou de solvant puis on ferme l'orifice d'injection avec de la paraffine fondue. Les œufs injectés sont remis à incuber, témoins et traités étant placés dans des récipients séparés.

Dans la plupart des expériences, l'hormone œstrogène utilisée fut du benzogynœstryl 5 Roussel, contenant par centimètre cube, 5 mg de benzoate d'œstradiol en solution dans de l'huile neutralisée additionnée de 0,05 ml d'alcool benzylique. Le solvant injecté aux œufs témoins fut tantôt celui du benzogynœstryl, tantôt simplement de l'huile d'arachide neutralisée ([3]). La quantité d'hormone œstrogène injectée dans un œuf, fut comprise entre 50 et 150 μg de benzoate d'œstradiol. L'expérience a porté sur un total de 49 œufs. Trois séries d'expériences ont été effectuées : dans la première, les œufs ont été injectés après 19 jours d'incubation : à ce stade, le sexe des glandes génitales est bien reconnaissable mais à la surface des testicules il persiste encore une aire d'épithélium cœlomique élevé; dans la deuxième série, à 13 à 14 jours d'incubation à 21°, la différenciation sexuelle des glandes génitales vient d'avoir lieu : dans les testicules il existe des cordons testiculaires en formation, et sur presque toute la surface de la glande existe un épithélium germinatif élevé contenant quelques cellules germinales. Dans les deux sexes, la plaque müllérienne vient de se replier dans sa partie postérieure pour former l'*ostium tubæ* qui se prolonge par un court canal; ces embryons ont été sacrifiés 18 à 24 jours après l'injection. Dans la troisième série, au 11e jour d'incubation,

les embryons étaient sexuellement indifférenciés au moment de l'injection : les canaux de Müller n'étaient pas formés (la plaque müllérienne n'était pas indiquée), les glandes génitales étaient encore sexuellement indifférenciées.

Résultats obtenus. — D'une manière générale le développement pondéral des embryons traités par l'œstradiol a été légèrement freiné ; ainsi, dans la série expérimentale n° II les traités pesaient de 120 à 135 mg et les témoins de 140 à 165 mg.

La différenciation sexuelle embryonnaire a été perturbée chez les embryons traités par l'hormone œstrogène.

Chez les embryons de sexe femelle le développement des ovaires n'a pas été nettement modifié par l'œstradiol quand l'embryon a été injecté après ou au moment de la différenciation sexuelle : les ovaires sont formés (*fig.* E de la planche) d'un cortex contenant de nombreuses cellules germinales et d'une zone médullaire formée par un amas de cellules, dépourvue de cellules germinales ; cependant le cortex est un peu moins épais et la médulla un peu moins dense que chez les témoins ; chez ces embryons, les canaux de Müller sont légèrement hypertrophiés, surtout dans leur portion antérieure et les phallus sont de taille réduite ou atrophiés.

Chez les embryons de sexe mâle le développement des testicules a été modifié par l'hormone œstrogène et ceci d'autant plus profondément que l'injection a été faite plus précocement.

Lorsque l'œstradiol a été administré après la différenciation sexuelle des gonades, les testicules sont de taille réduite et ils sont constitués (*fig.* A de la planche) de tubules testiculaires étroits, contenant des cellules germinales souvent en dégénérescence ; de plus, il persiste à la surface de ces testicules un épithélium germinatif épaissi contenant quelques cellules germinales.

Explication de la Planche.

Photographies A à F. — Coupes histologiques à travers les glandes génitales d'embryons de *Lacerta viridis* témoins et traités par le benzoate d'œstradiol (benzogynœstryl). (Photographies au même grossissement, G × 293).

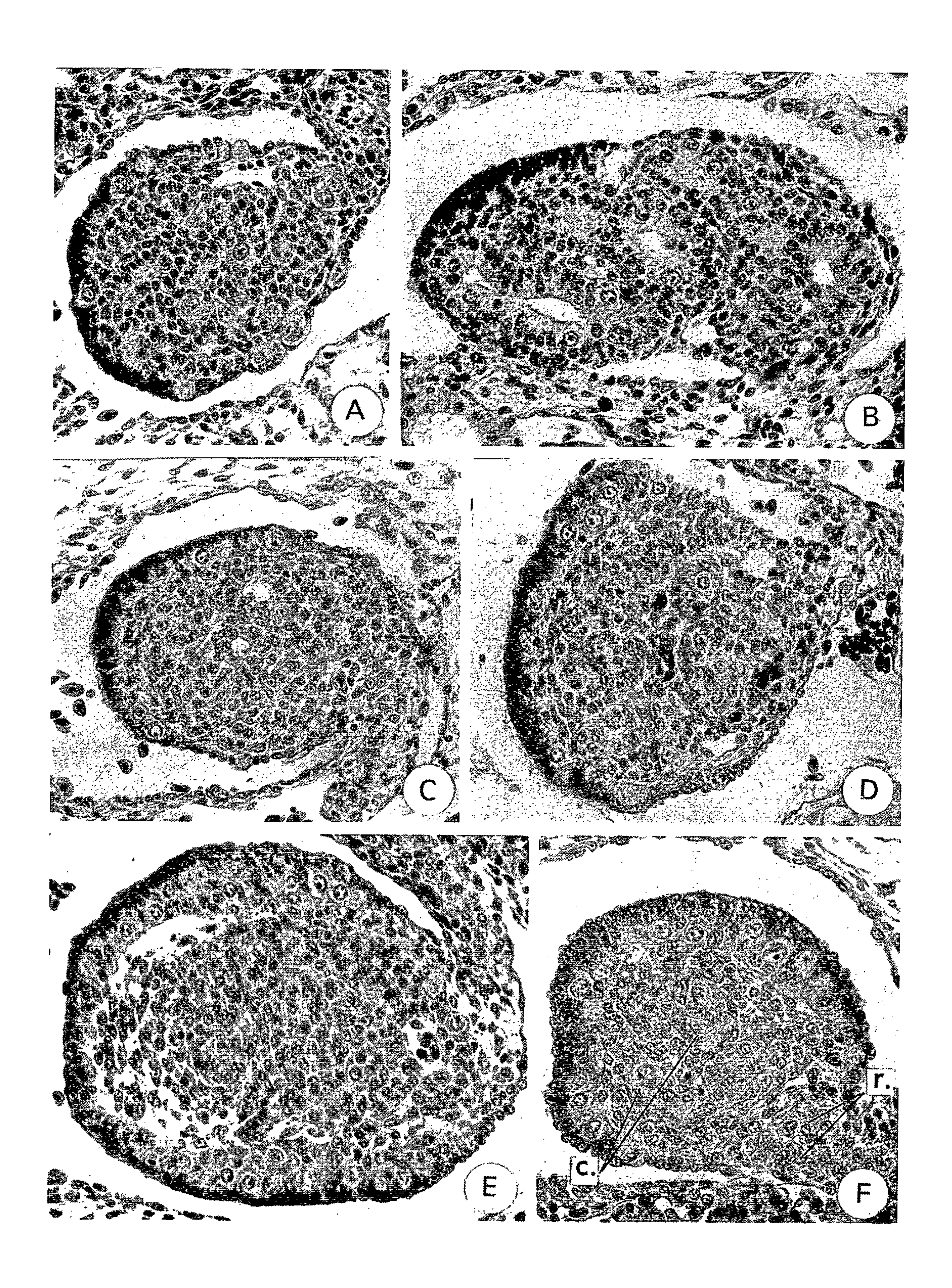
A. Testicule d'un embryon mâle traité par 100 μg de benzoate d'œstradiol après la différenciation sexuelle, pesant 121 mg au sacrifice.

B. Testicule d'embryon mâle témoin, traité par 2/50 ml de solvant du benzogynœstryl, au stade de la différenciation sexuelle des gonades, sacrifié 18 jours après l'injection et pesant 187 mg.

C et D. Testicules, à structure intersexuelle, d'un embryon mâle traité, au stade de la différenciation sexuelle des gonades, par 100 μg de benzoate d'œstradiol, sacrifié 18 jours après, pesant 156 mg.

E. Ovaire d'un embryon femelle traité au stade de la différenciation sexuelle des gonades par 100 μg de benzoate d'œstradiol, sacrifié 20 jours après l'injection et pesant 168 mg.

F. Glande génitale d'un embryon traité, avant la différenciation sexuelle des gonades, par 150 μg de benzoate d'œstradiol, sacrifié 27 jours plus tard et pesant 134 mg (c., cordon épithélial ; r., *rete*).


A
B
C
D
E
F
c.
r.

Lorsque l'œstradiol a été administré au cours de la période de différenciation sexuelle des testicules, son action est plus prononcée : le testicule (*fig.* C et D de la planche) est très réduit en volume; à sa surface persiste un épithélium germinatif épais comprenant deux ou trois assises de cellules de l'épithélium cœlomique et quelques cellules germinales; à l'intérieur de la gonade, la partie testiculaire est atrophiée : il n'existe plus que des cordons épithéliaux étroits ou des tubes étroits à lumière réduite; dans ces cordons il y a des cellules germinales dont beaucoup sont en train de dégénérer; ces testicules ainsi transformés par l'œstradiol ont acquis une structure intersexuelle; ils diffèrent nettement des testicules des témoins

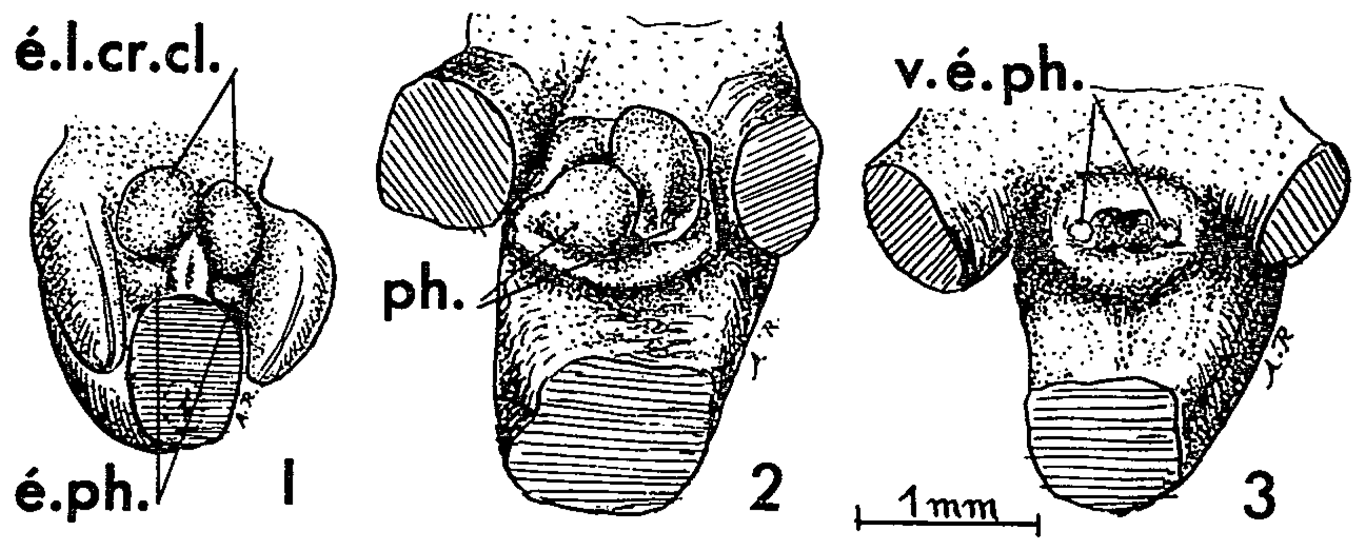


Fig. 1 à 3. — Inhibition du développement des ébauches phalliques de l'embryon de *Lacerta viridis* sous l'effet de l'œstradiol. — 1. Embryon normal, sexuellement indifférencié, sacrifié au début de l'expérience. é. ph., ébauches phalliques; é. l. cr. cl., ébauches de la lèvre crâniale du cloaque. — 2. Embryon témoin, sacrifié 27 jours après le début de l'expérience, pesant 153 mg; les phallus (ph.) sont bien développés. — 3. Embryon traité par 150 μg de benzoate d'œstradiol, sacrifié 27 jours après le début de l'expérience, pesant 134 mg; il ne persiste que des vestiges (v. é. ph.) des ébauches phalliques.

de la même portée qui possèdent (*fig.* B de la planche) de larges tubes testiculaires et chez lesquels il ne persiste qu'une petite aire d'épithélium germinatif, dépourvu de cellules germinales. Les canaux de Müller des mâles traités sont complets et hypertrophiés ou plus longs que chez les témoins. Les phallus des embryons des deux sexes sont réduits, parfois très atrophiés.

Lorsque l'œstradiol a été administré avant le stade de la différenciation sexuelle des gonades, les transformations provoquées sont encore plus accusées : chez six embryons ainsi traités au 11e jour de l'incubation, on ne reconnaît nettement une structure testiculaire que dans la gonade de l'un d'eux : la partie interne, formée de cordons épithéliaux étroits est entourée complètement par un épithélium germinatif renfermant des cellules germinales. Chez les autres embryons, les gonades (*fig.* F de la planche) sont composées d'un cortex épais et d'une zone médullaire constituée par un tissu lâche renfermant un certain nombre de cordons épithéliaux, dont quelques-uns arrivent au contact de l'épithélium germinatif et contiennent des cellules germinales; il pourrait s'agir de testicules dont l'histogenèse aurait été presque complètement inversée par le traitement œstrogène; mais cette interprétation devra être vérifiée par l'étude d'un

nombre élevé d'embryons. Chez tous les embryons de cette série expérimentale, les canaux de Müller sont très courts, ils n'atteignent pas le niveau des gonades (les plus développés des embryons traités pesaient 134 et 136 mg et les témoins 154 mg au moment du sacrifice); les ébauches phalliques qui commençaient seulement à s'individualiser au moment de l'injection (*fig.* 1) ont été totalement inhibées dans leur développement chez tous les embryons traités (*fig.* 3).

Discussion. — Dans ces expériences, l'hormone œstrogène a eu pour principal effet d'inhiber, chez les embryons mâles, le développement de la partie testiculaire de la glande génitale et de provoquer la persistance et le développement de l'épithélium germinatif; il en résulte la formation d'une glande génitale à structure intersexuelle.

Ces effets de l'œstradiol sur les gonades, les conduits génitaux et les phallus de l'embryon de *Lacerta viridis* sont a rapprocher des résultats annoncés par Mme Dantchakoff (4) à la suite de son étude sur l'action de la folliculine sur les embryons d'une espèce de Lézard ovovivipare des environs de Berlin; cependant dans la zone médullaire des testicules de l'embryon de *Lacerta viridis*, transformés par l'action de l'œstradiol, il existe toujours des cordons épithéliaux, plus ou moins nombreux et plus ou moins atrophiés; mais je n'ai jamais observé dans ces testicules intersexuels une zone médullaire semblable à celle de l'ovaire normal.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

(2) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3628, 4134 et 4822.

(3) Ces différents produits nous ont été fournis par les Laboratoires Roussel.

(4) V. Dantchakoff, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 424; *C. R. Soc. Biol.*, 127, p. 602 et *Roux W. Arch. f. Entwickl. d. Organ.*, 138, 1938, p. 465-521.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, 20, rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Existence d'un organe juxta-ganglionnaire chez* Aplysia punctata *Cuv.* (*Gastéropode opisthobranche*). Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe, chez l'Aplysie, un massif cellulaire situé à la face postéro-dorsale des ganglions cérébroïdes; ses caractères histochimiques sont compatibles avec la nature endocrine de ce tissu dont l'évolution, en fonction du cycle reproducteur est comparable à celle qui a été décrite chez *Hydromyles globulosa* Rang.

L'étude histologique d'un Gymnosome vivipare, *Hydromyles globulosa* Rang, révéla, au contact des ganglions cérébroïdes, l'existence d'un tissu d'allure glandulaire très développé au moment de la maturation des gonocytes et subissant une atrophie qui débute à la fécondation et se poursuit au cours de l'incubation. Ce tissu a été désigné, dans une précédente Note ([1]), sous le nom d'organe juxta-ganglionnaire. Les caractères anatomiques et biologiques peu communs d'*Hydromyles*, qui le situent en marge des Gymnosomes eux-mêmes, interdisent toute généralisation de données recueillies sur un tel animal et, par ailleurs, l'hypothèse de la nature endocrine de l'organe semble difficile à vérifier expérimentalement chez une espèce planctonique de Nouvelle-Calédonie. Il y avait donc lieu de rechercher une formation analogue chez les Gastéropodes de la faune française.

Cette recherche s'est avérée positive chez *Aplysia punctata*, du groupe des Anaspidea qui serait, d'après les données actuellement admises, proches des Gymnosomes. Chez les individus mesurant 1,5 cm de long et dont la gonade n'est pas encore différenciée, chaque ganglion cérébroïde est coiffé d'un très petit massif cellulaire, nettement extérieur par rapport à l'épinèvre, composé de cellules aplaties. Leurs noyaux sont peu différents de ceux des cellules conjonctives voisines mais leurs cytoplasmes renferment des granulations acidophiles. Chez les individus ayant atteint la taille de 4 à 5 cm, les dimensions de l'organe sont beaucoup plus importantes. Toute la région postéro-dorsale des ganglions cérébroïdes est enveloppée d'un manchon comportant quatre à cinq rangées de cellules groupées en petits massifs délimités par une très fine tunique conjonctive. Les cellules sont devenues polyédriques. Les noyaux sont polymorphes et les nucléoles sont bien visibles. Les cytoplasmes sont homogènes ou finement granuleux, faiblement acidophiles après colorations topographiques. La coloration à la gallocyanine met en évidence une quantité de ribonucléines plus faible que dans les neurones voisins mais plus forte que dans les cellules de la gaine conjonctive des ganglions. La réaction à l'acide periodique-Schiff donne des résultats très faiblement positifs; la réaction métachromatique et la coloration au bleu Alcian démontrent l'absence de mucopolysaccharides acides. Les protides sont mieux représentés que les glucides

dans ces cytoplasmes. La réaction à l'alloxane-Schiff et la tétrazoréaction montrent que les acides aminés sont aussi abondants que dans les neurones. La recherche des protides soufrés par la méthode au ferricyanure ferrique ne devient positive qu'après réduction, ce qui permet de conclure à la présence de cystine. Enfin, l'aspect des coupes à la paraffine après fixation au mélange de Bouin, ne semble pas compatible avec la présence d'une quantité tant soit peu importante de lipides figurés. L'étendue de l'organe et les dimensions des cellules diminuent au cours de la vitellogenèse sans que les caractères histochimiques subissent des modifications importantes.

Les caractères histologiques de l'organe juxta-ganglionnaire sont ceux d'un tissu glandulaire. L'absence de tout conduit excréteur, la proximité du milieu intérieur et l'évolution en fonction du cycle biologique, autorisent à formuler l'hypothèse de la nature endocrine de cette structure. Les composés histochimiques sommairement énumérés indiquent une élaboration de peptides plutôt que de lipides. Par ailleurs, il faut insister sur le fait que les données actuellement acquises n'apportent pas d'argument en faveur d'un rapport anatomique direct entre cet organe et des cellules neurosécrétrices.

Il est extrêmement difficile d'établir un rapprochement entre l'organe qui vient d'être décrit et les autres formations supposées endocrines, chez les Gastéropodes. Certaines structures interprétées comme appartenant à des complexes neuro-endocriniens [(2), (3), (4)], ne sont pas à retenir dans ce contexte puisque l'organe juxta-ganglionnaire ne présente, dans l'état actuel de nos informations, aucun rapport direct avec la neurosécrétion. Il ne semble pas non plus exister d'homologie possible entre cet organe et la glande folliculaire des Pulmonés [(5) à (10)] dont les relations avec le système nerveux sont si étroites que les données infrastructurales permettent de la considérer comme un organe sensoriel involué (11). De même, il ne peut être l'équivalent de l'organe de Semper des Pulmonés auquel il s'oppose par l'ensemble de ses caractères histologiques et histochimiques (12). Par contre, il y a lieu de signaler que l'une des figures d'un

Explication des Figures.

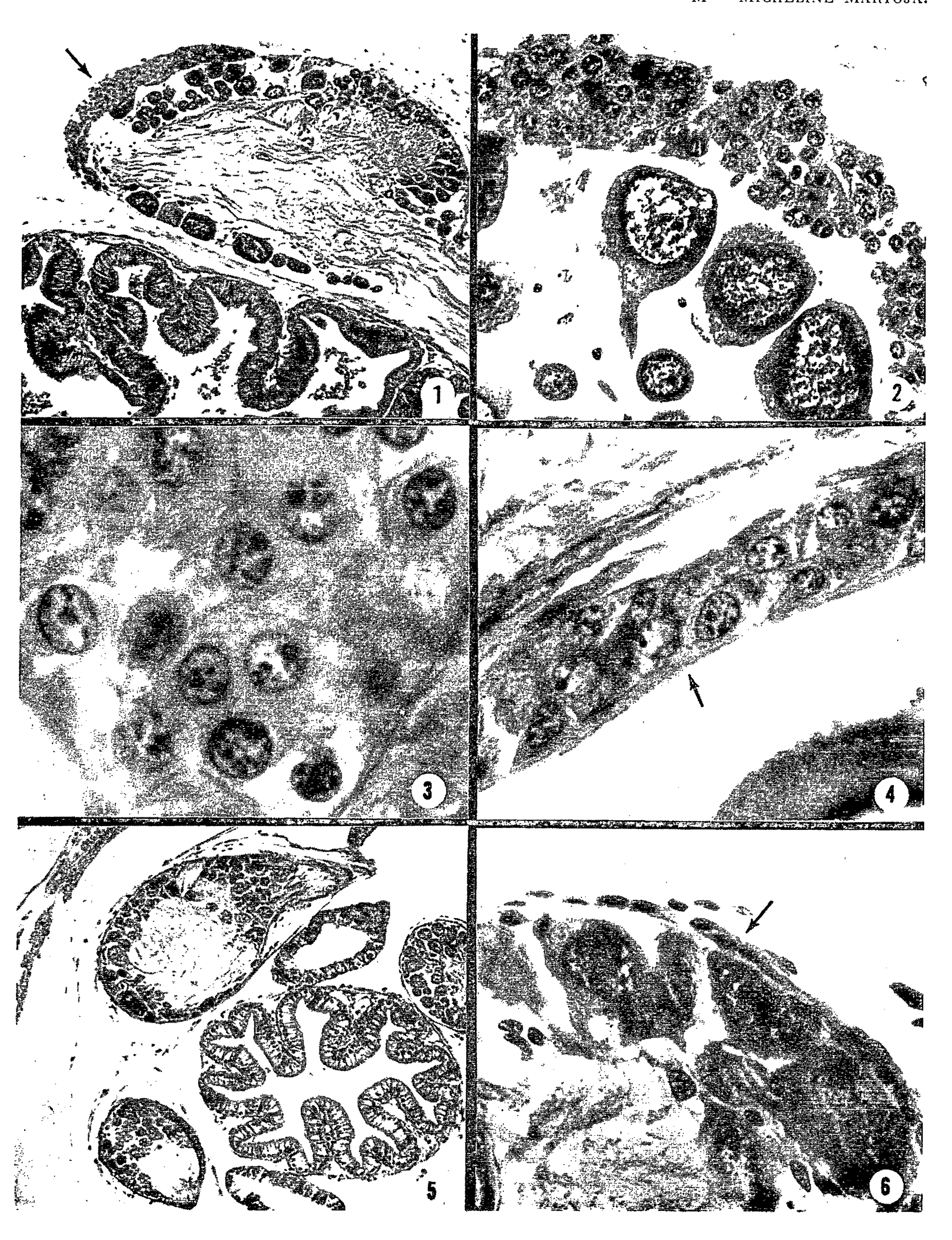
Fig. 1. — Coupe du ganglion cérébroïde d'une Aplysie mesurant 5 cm. Bouin, trichrome de Masson. L'organe justa-ganglionnaire est indiqué par une flèche.

Fig. 2 et 3. — Détails de la même préparation, photographiés à de plus forts grossissements.

Fig. 4. — Détail de l'organe juxta-ganglionnaire chez un individu de 7 cm. Bouin, coloration de Mann au bleu de méthyle-éosine. Remarquer l'épinèvre qui le sépare du ganglion cérébroïde (flèche). Un neurone géant apparaît dans l'angle inférieur droit de la figure.

Fig. 5. — Coupe des ganglions cérébroïdes chez un individu de 1,5 cm. Même technique et même grossissement que la figure 1. La comparaison avec la figure 1 montre le faible développement de l'organe.

Fig. 6. — Détail de la même préparation que la figure 5. Les cellules juxta-ganglionnaires sont indiquées par une flèche; comparer avec la figure 2.


1
2
3
4
5
6

travail de Vicente [13] pourrait montrer une formation analogue à l'organe juxta-ganglionnaire chez *Haminæa navicula* (*Cephalaspidea*); l'auteur estime toutefois qu'il s'agit de tissu glial. Parmi les résultats expérimentaux, ce sont surtout les interventions pratiquées chez *Aplysia rosea*, qui sont à prendre en considération ici. En effet, mise à part l'ablation des ganglions pédieux dont les conséquences sur la motricité générale sont évidentes, seule l'excision des ganglions cérébroïdes abolit l'accouplement et la ponte [13].

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. Martoja, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2907.
(2) M. Pavans de Ceccaty et O. von Planta, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 152-158.
(3) S. Sanchez, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 309-319.
(4) O. Tuzet, S. Sanchez et M. Pavans de Ceccaty, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2962.
(5) J. Lever, *Arch. Neerland. Zool.*, 13, 1958, p. 194-201.
(6) J. Lever, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, 61, 1958, p. 235-242.
(7) J. Lever et coll., *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, 62, 1959, p. 139-144.
(8) S. Sanchez et C. Bord, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 845.
(9) J.-J. van Mol, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 91, 1960, p. 45-55.
(10) J. Wauthier et coll., *Soc. Lin. Lyon*, 4, 1961, p. 79-87.
(11) R. Nishioka, L. Simpson et H. Bern, *The Veliger*, 7, 1964, p. 1-3.
(12) N. J. Lane, *Quart. J. Micr. Sc.*, 105, 1964, p. 331-342.
(13) N. Vicente, *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, 25, 1962, p. 293-304.
(14) N. Vicente, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2928.

(*Institut Océanographique*, 195, *rue Saint-Jacques*, *Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hypophysectomie et de la transplantation pituitaire suivies de l'injection d'œstradiol, sur l'évolution de la grossesse et la morphologie fœtale chez le Rat.* Note (*) de Mlle **Georgette Carpent** et M. **Léon Desclin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'implantation ovulaire, peu fréquente et généralement retardée après hypophysectomie et transplantation pituitaire précoces, survient très souvent et presque toujours à la date normale après l'injection de benzoate d'œstradiol. Chez les animaux dont la grossesse se maintient, de nombreux fœtus sont porteurs de malformations viscérales.

Chez la Ratte fécondée, l'hypophysectomie avec transplantation de l'hypophyse sous la capsule du rein le premier jour de la grossesse, altère profondément l'équilibre hormonal gestatif : l'implantation ovulaire, lorsqu'elle survient, est presque toujours retardée; la grossesse se maintient rarement jusqu'aux approches du terme et les fœtus survivants sont peu nombreux [(1), (2)]. Dans de telles conditions, il devient malaisé de se rendre compte si un effet tératogène peut résulter de cette perturbation de l'équilibre gravidique.

L'expérience que nous rapportons ici a été entreprise en vue d'accroître le matériel fœtal, destiné à la recherche d'embryopathies. Dans ce but, nous avons tenté d'augmenter la fréquence des implantations ovulaires, en injectant de l'œstrogène après l'hypophysectomie et la transplantation pituitaire. Cette technique expérimentale a été utilisée avec succès par plusieurs chercheurs, pour déclencher l'implantation [(3) à (7)].

Matériel et technique. — L'expérience porte sur 93 rattes auxquelles, le premier jour de la grossesse (8), on greffe sous la capsule du rein, une hypophyse prélevée chez un animal de la même souche. Les animaux sont hypophysectomisés entre le 1er et le 4e jour. Ils reçoivent une seule injection de 0,25 μg de benzoate d'œstradiol, le jour de l'hypophysectomie; toutefois, chez les animaux hypophysectomisés le 1er jour, l'œstradiol est administré, soit le 1er jour, soit le 4e jour. Des laparotomies successives sont pratiquées les 8e, 15e et 22e jours, en vue de vérifier la date des implantations. Les animaux dont la grossesse se maintient sont sacrifiés le 22e jour, ou la veille de la mise-bas présumée si l'implantation s'est faite tardivement.

Résultats. — Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Nous y avons fait figurer à titre comparatif, des animaux chez lesquels la transplantation hypophysaire n'a pas été suivie de l'administration d'œstrogène.

Discussion. — 1° *L'ovo-implantation.* — A plusieurs égards, le benzoate d'œstradiol améliore l'influence de la greffe hypophysaire sur le déclenchement de l'implantation. Chez les animaux traités, l'implantation se produit beaucoup plus fréquemment que chez les animaux non traités;

Groupes expérimentaux.	Nombre de femelles.	Nombre et pour 100 de femelles ayant implanté : à la date normale.	avec retard.	Nombre moyen d'implantations.	Nombre et pour 100 de grossesses maintenues.	Nombre et pour 100 de fœtus : vivants.	malformés.
Greffe hypophysaire et hypophysectomie le 1er jour (sans œstradiol)...	20	1	7	6	2 ; 25 %	13 ; 24 %	1 ; 7 %
		8 ; 40 %					
Greffe, hypophysectomie et œstradiol le 1er jour	17	10	4	9	3 ; 21	32 ; 24	13 ; 40
		14 ; 82 %					
Greffe et hypophysectomie le 1er jour ; œstradiol le 4e jour	17	13	0	10	2 ; 15	18 ; 13	1 ; 5
		13 ; 76 %					
Greffe le 1er jour ; hypophysectomie et œstradiol le 2e jour	19	9	2	8	4 ; 36	14 ; 15	2 ; 14
		11 ; 52 %					
Greffe le 1er jour ; hypophysectomie et œstradiol le 3e jour	22	14	1	8	2 ; 13	10 ; 8	2 ; 20
		15 ; 68 %					
Greffe le 1er jour ; hypophysectomie et œstradiol le 4e jour	18	11	0	8	1 ; 9	6 ; 6	2 ; 33
		11 ; 61 %					
TOTAUX	93	57	7	9	12 ; 19	80 ; 14	20 ; 25
		64 ; 68 %					

dans certains groupes, le benzoate d'œstradiol a doublé le pourcentage des implantations. Les implantations retardées, habituelles chez les animaux non injectés, deviennent exceptionnelles après l'administration de benzoate d'œstradiol, qui rétablit leur chronologie normale. Enfin, l'œstrogène augmente, jusqu'à des valeurs proches de la normale, le nombre moyen d'implantations par portée. La vague d'implantations est unique, contrairement à ce que nous avons précédemment observé chez les femelles non injectées, où des implantations asynchrones n'étaient pas rares.

2° *Maintien de la grossesse.* — Le benzoate d'œstradiol n'a exercé aucune action bénéfique sur le maintien de la grossesse, l'implantation une fois réalisée. Comme chez les animaux non traités, la plupart des grossesses se résorbent. Il ne paraît pas douteux que l'influence éphémère du benzoate d'œstradiol soit due à la précocité de son administration et à la faible dose injectée.

3° *Morphologie fœtale.* — De nombreuses malformations fœtales s'observent dans la progéniture des animaux ayant reçu de l'œstradiol : anomalies oculaires (microphtalmies uni- et bilatérales) et cardio-vasculaires (communications interventriculaires, arc aortique double, arc aortique droit, artère sous-clavière droite aberrante).

L'apparition de ces embryopathies pourrait résulter du déséquilibre hormonal créé par la transplantation hypophysaire et l'administration d'œstradiol. Nous suggérons cette interprétation par analogie avec de précédentes observations ([9]), au cours desquelles nous avons noté un accroissement des malformations fœtales chez des femelles châtrées au 4ᵉ jour de la grossesse, recevant un traitement hormonal incapable de maintenir normalement la grossesse; de surcroît, chez ces animaux, l'insuffisance ovarienne provoque une hypertonie utérine responsable de nombreuses déformations fœtales. Nous n'avons pas observé ce type particulier d'anomalies fœtales chez les animaux porteurs d'un transplant hypophysaire : grâce à la présence des ovaires dont la stimulation est assurée par le placenta, le relâchement de l'utérus s'effectue normalement, évitant ainsi les déformations fœtales.

Si nous croyons que les malformations sont la conséquence indirecte du déséquilibre hormonal que nous avons créé, on ne peut toutefois exclure qu'il faille les rapporter à une action délétère sur le blastocyste, de la dose d'œstrogène que nous avons administrée.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) L. Desclin et G. Carpent, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2542.
([2]) G. Carpent, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 571-588.
([3]) J. W. Everett, *Anat. Rec.*, 124, 1956, p. 287-288.
([4]) J.-M. Meunier et G. Mayer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1643.
([5]) J.-M. Meunier et G. Mayer, *Bull. Soc. Roy. Belge de Gyn. et d'Obst.*, 30, 1960 p. 529-538.
([6]) R. L. Cochrane, M. R. N. Prasad et R. K. Meyer, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 228-232.
([7]) G. H. Zeilmaker, *Thèse*, Amsterdam, 1964.
([8]) Le premier jour de la grossesse est celui où l'on trouve des spermatozoïdes dans le frottis vaginal.
([9]) G. Carpent, *Arch. Anat. Microsc. et Morphol. Exp.*, 51, 1962, p. 459-539.

(Laboratoire d'Anatomie pathologique de l'Université Libre de Bruxelles, Hôpital Brugmann et Fondation Médicale Reine-Élisabeth, à Bruxelles.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur les caractères ultrastructuraux d'une formation glandulaire périventriculaire dans l'éminence médiane du Rat.* Note (*) de MM. **Théodore François Lévêque, Fred Stutinsky,** Mlle **Marie Élisabeth Stoeckel** et M. **Aimé Porte** (1), transmise par M. Robert Courrier.

Il existe, dans la région infundibulaire de l'éminence médiane, une formation PAS-positive dont l'étude ultrastructurale révèle le caractère glandulaire.

Le concept de la neurosécrétion classique ne résume pas toute l'activité glandulaire de l'hypothalamus. Depuis 1960, l'un de nous a décrit chez le Rat, au niveau des recessus supra-optique et infundibulaire, deux zones épendymaires caractérisées par leur réaction positive au PAS variant dans certaines conditions expérimentales [(2) à (5)]. Nous rapportons ici les premières données concernant l'ultrastructure de la zone PAS-positive infundibulaire.

Le revêtement épendymaire, dans cette région, se modifie profondément : les cellules s'allongent, s'intriquent; les contours apicaux présentent des villosités irrégulières et des bourgeons plus ou moins volumineux. Les systèmes de jonction apicaux sont plus développés que dans l'épendyme banal; on observe encore, en très petit nombre des formations ciliaires. Des cylindraxes renfermant des grains neurosécrétoires pénètrent dans les espaces intercellulaires jusqu'au voisinage des pôles apicaux. Nous n'avons pas vu jusqu'à présent de contact synaptique entre les cellules et les éléments nerveux (*fig.* 1).

Les cellules de cette zone, en dehors de la persistance de quelques cils, ne ressemblent pas aux cellules épendymaires banales. Le noyau, allongé et souvent encoché, à chromatine finement dispersée, renferme un ou plusieurs nucléoles volumineux et laches, le plus souvent marginaux (*fig.* 4). Le cytoplasme dense se caractérise par sa richesse en ribosomes libres et en formations ergastoplasmiques et golgiennes (*fig.* 2, 3, 4). Les formations golgiennes correspondent à l'association classique de saccules aplatis, de grandes vacuoles claires et de fines vésicules; elles sont réparties en longues traînées dans le cytoplasme; à leur périphérie, s'accumulent les fines vésicules issues par bourgeonnement des grandes cavités claires. Ces vésicules, à contenu faiblement osmiophile, ont quelquefois un cœur dense; leurs contours sont fréquemment encroûtés. L'ergastoplasme se développe autour des mitochondries et dans le cytoplasme périphérique sous forme de courts tubules et de cavités arrondies dont les parois sont irrégulièrement garnies de ribosomes. Les ribosomes libres sont très

nombreux et disséminés en amas (polysomes). Les mitochondries sont relativement volumineuses et riches en crêtes. On note la présence de nombreuses gouttelettes lipidiques, de lipopigments et de corps multivésiculaires plus ou moins denses. De fines fibrilles sont dispersées dans le cytoplasme; elles sont surtout abondantes dans les prolongements cellulaires qui viennent s'intriquer, au contact des vaisseaux, avec les éléments nerveux sous-jacents. Ces prolongements restent séparés des vaisseaux par une basale et un mince espace conjonctif (*fig.* 5). Leur membrane plasmique s'encroûte à ce niveau (hémidesmosomes). L'endothélium vasculaire est fréquemment interrompue par des « pores » (endothélium fenêtré).

Certaines cellules se transforment dans leur partie apicale : le cytoplasme s'appauvrit en organites; les parois des cavités ergastoplasmiques se dégranulent; le hyaloplasme se densifie. Le territoire apical ainsi modifié (fortement PAS-positif sur nos coupes semi-fines) se déforme et fait hernie dans la lumière.

Discussion. — 1. La zone PAS-positive du revêtement infundibulaire s'individualise non seulement par ses propriétés tinctoriales, mais aussi par sa morphologie fine. Les cellules, par leur aspect glandulaire, se différencient nettement des éléments épendymaires banaux; leurs caractères nucléaires et cytoplasmiques les rapprochent des cellules neurosécrétoires. Cependant, nous n'avons pas observé jusqu'ici, dans ces cellules, de matériel sécrétoire bien défini, superposable à la coloration au PAS, et permettant d'établir une polarité d'excrétion.

2. La signification physiologique de cette formation glandulaire ne peut être encore précisée. Un certain nombre d'observations suggèrent qu'elle pourrait être en relation avec l'hypophyse antérieure [(4), (5), (6)]. Rappelons que les lésions expérimentales pratiquées dans cette région de l'hypothalamus provoquent des troubles fonctionnels de l'antéhypophyse attribués à la destruction des noyaux arqué et ventro-médian. Étant donnée la proximité et même l'intrication de ces noyaux (noyau arqué) avec les éléments glandulaires ici décrits, les troubles observés pourraient en réalité provenir de l'extension des lésions à la région épendymaire.

Explication des Planches.

Fig. 1. — Vue générale montrant les modifications du revêtement épendymaire, en particulier l'intrication des cellules et leurs rapports avec les cylindraxes neurosécrétoires (flèches). N, noyaux; V, cavité ventriculaire; C, cils. Remarquer les inclusions graisseuses disséminées. (G × 10 000.)

Fig. 2. — Caractères glandulaires des cellules : appareil de Golgi très étendu dans la cellule centrale dont on voit, *à droite*, une portion du noyau (N). Présence d'un centriole (flèche); richesse en ribosomes libres ou fixés sur des structures ergastoplasmiques. (G × 14 000.)

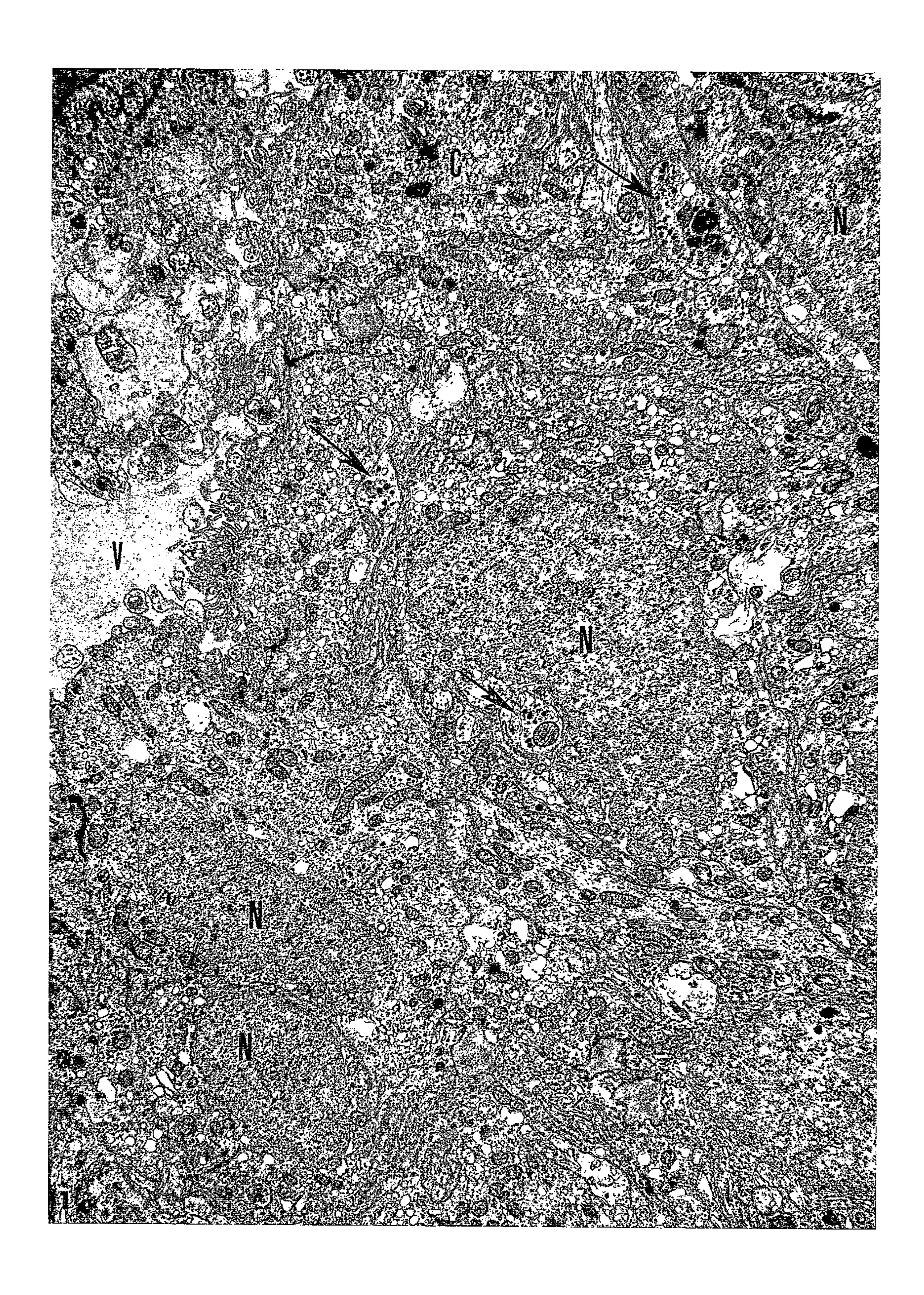
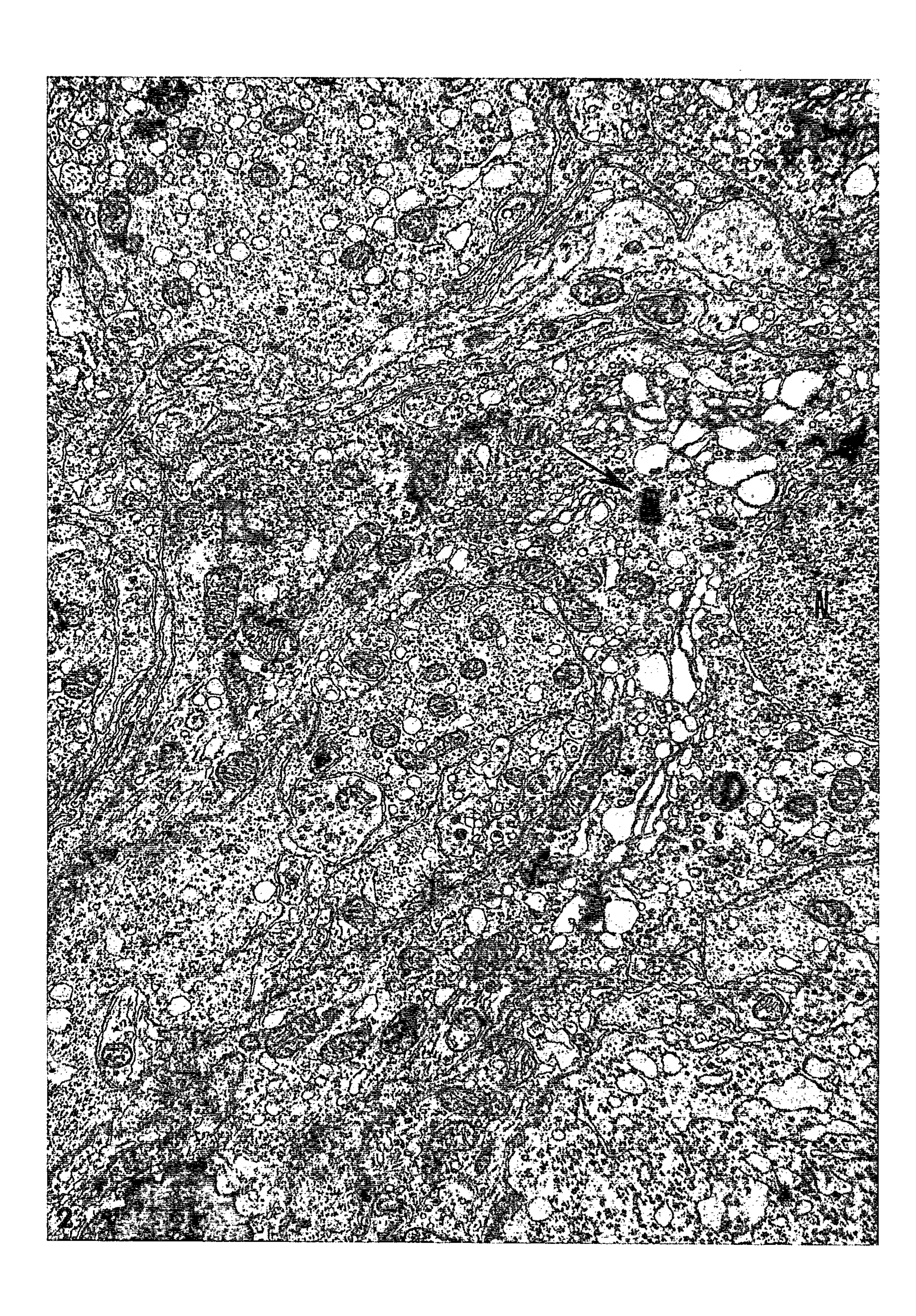

C
N
V
N
N
N

Planche II.



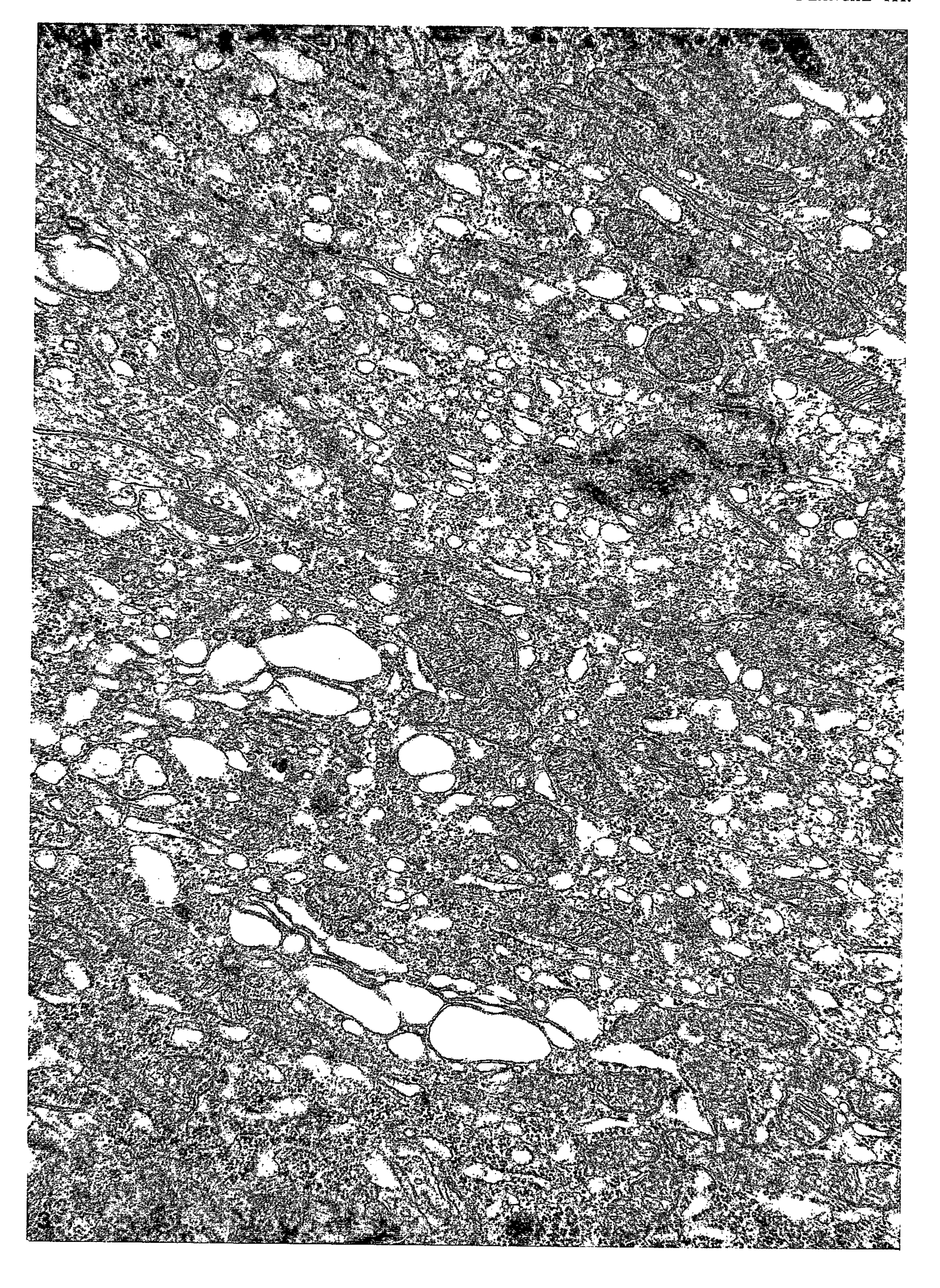
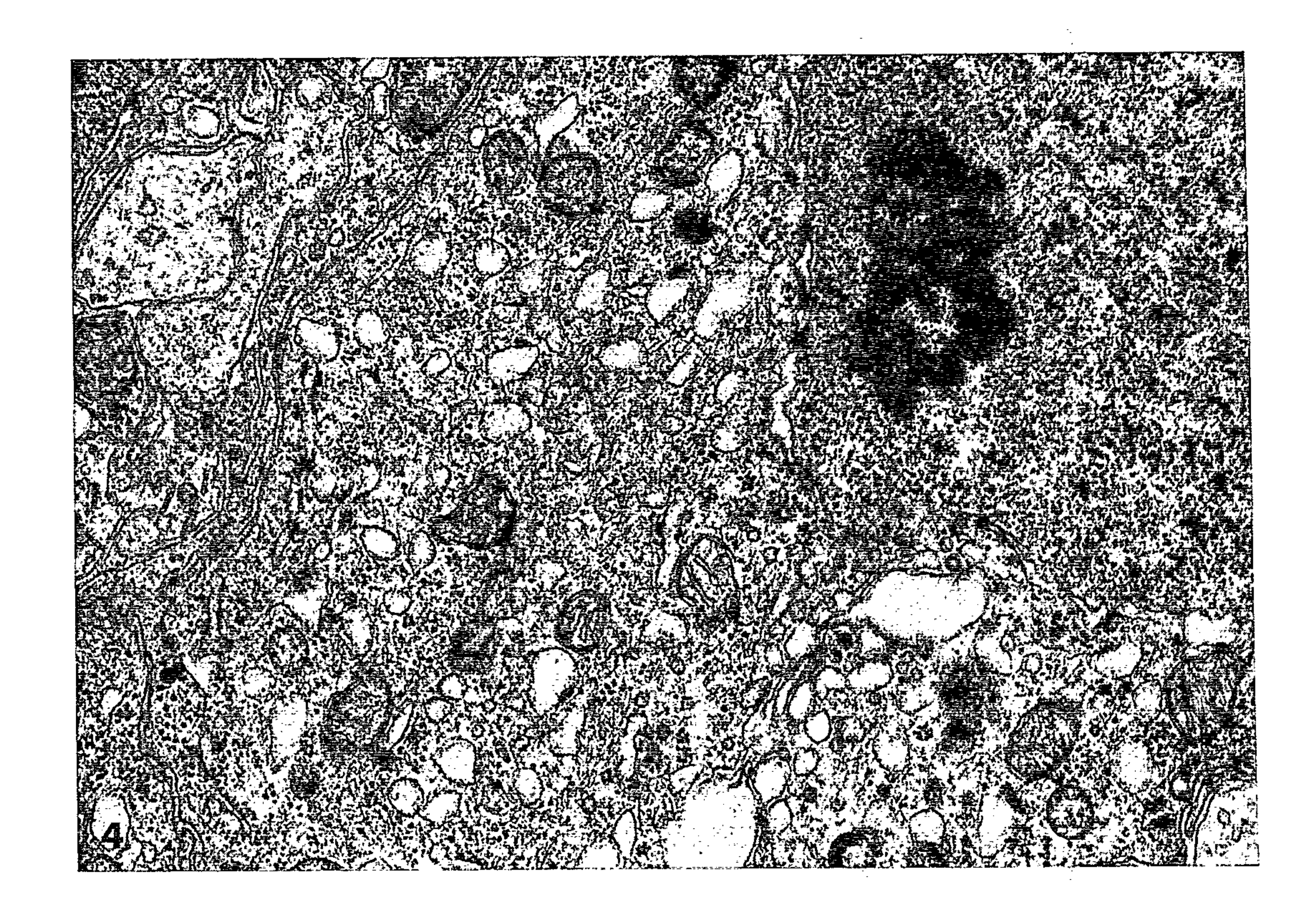


Planche IV.



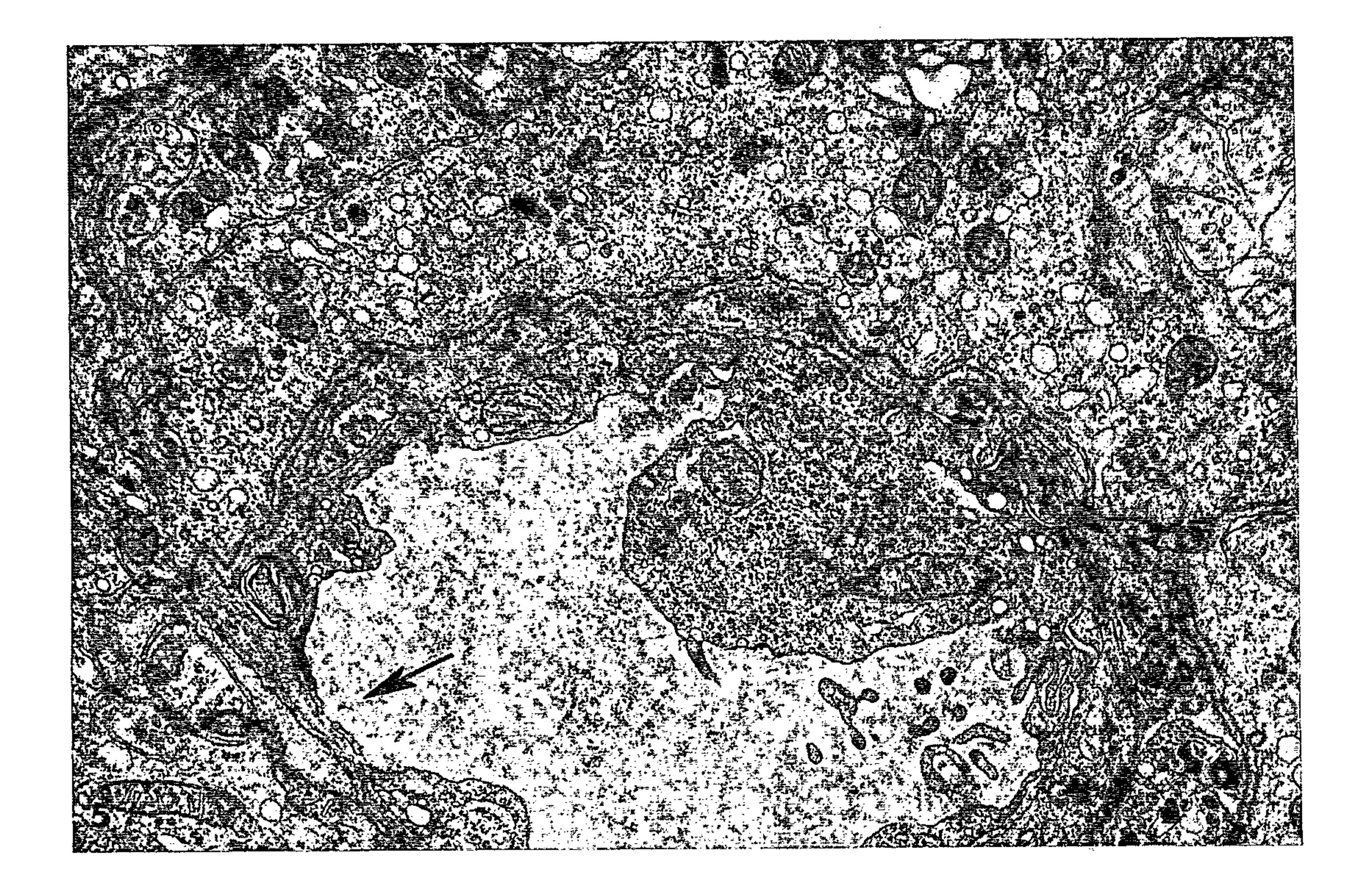


Fig. 3. — Complexité ultrastructurale du cytoplasme : abondance des formations ergastoplasmiques et golgiennes, des ribosomes libres et présence de fines fibrilles. Systèmes de jonction apicaux coupés transversalement. (G × 26 000.)

Fig. 4. — Cellule caractéristique de cette région : noyau avec nucléole marginal (*à droite*); appareil de Golgi (*en bas* et *au centre*); cavités ergastoplasmiques arrondies ou tubulaires et polysomes répartis dans le cytoplasme. (G × 28 000.)

Fig. 5. — Pôle vasculaire d'une cellule limité par une basale au contact de l'espace conjonctif péri-vasculaire. Endothélium fenêtré (flèche). (G × 16 000.)

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles M. J. Klein, S. Veidt et G. Haller. Travail en partie réalisé dans le cadre de la R. C. P. 39 du C. N. R. S.

(2) T. F. Lévêque et G. A. Hofkin, *Anat. Rec.*, 136, 1960, p. 232.
(3) T. F. Lévêque et G. A. Hofkin, *Z. Zellforsch.*, 53, 1961, p. 185.
(4) T. F. Lévêque et G. A. Hofkin, *Anat. Rec.*, 142, 1962, p. 252.
(5) T. F. Lévêque, in *Advances in neuroendocrinology*, A. V. Nalbandov, Urbana U. of Illinois Press, 1963, p. 314-328.
(6) T. F. Lévêque, in *Hormonal Steroïds* 1, L. Martini et A. Pecile, Academic Press, 1964, p. 207.

(*Institut de Physiologie générale, Faculté des Sciences,*
2, *rue Boussingault*
et *Institut d'Anatomie pathologique,*
Faculté de Médecine, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Identification expérimentale des cellules thyréotropes antéhypophysaires chez le Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh.*). Note de MM. **Christian Girod** et **Michel Curé**, présentée par M. Robert Courrier.

Le lobe antérieur de l'hypophyse du Hamster doré renferme un type cellulaire particulier auquel on peut attribuer l'élaboration de l'hormone thyréotrope antéhypophysaire. Chez l'animal intact, il s'agit de cellules toujours isolées les unes des autres, situées en bordure des larges capillaires de la région antéro-médiane et ventrale de la glande; à la suite d'injections répétées de thyroxine, ces cellules apparaissent globuleuses, très chromophiles et plus ou moins bourrées de granulations; sous l'effet d'un traitement par le benzylthiouracile, ces éléments s'hypertrophient, se vacuolisent et subissent une dégranulation très appréciable.

Dans le cadre d'une étude morphologique et histophysiologique de la *pars distalis* de l'hypophyse chez le Hamster doré (*Mesocricetus auratus* Waterh.), nous avons déjà décrit les catégories cellulaires chromophiles de cette glande [1] et nous avons identifié, par la méthode expérimentale, les cellules gonadotropes [[2], [3], [4]] et les cellules corticotropes [5]. Nous présentons dans cette Note les résultats d'investigations portant sur la reconnaissance et la signification fonctionnelle d'un autre type cellulaire auquel nos recherches conduisent à attribuer l'origine de l'hormone thyréotrope antéhypophysaire.

Matériel et méthodes d'étude. — Cette série expérimentale porte sur un lot de 20 hamsters dorés mâles adultes : huit animaux ont reçu quotidiennement 75 μg de thyroxine [6] pendant 21 jours; six hamsters ont subi chaque jour des injections de benzylthiouracile [7], à la dose de 2 mg par injection, également durant 21 jours; six mâles intacts ont été étudiés à titre de témoins. Les hypophyses, rapidement disséquées, ont été fixées au mélange de Bouin-Hollande-sublimé pendant 6 jours, incluses en paraffine, coupées à 3 et 4 μ, colorées soit par la méthode tétrachrome d'Herlant au bleu d'alizarine acide [8] telle que Racadot [9] en a préconisé l'emploi, soit par la fuchsine-paraldéhyde-mélange de Halmi, ou traitées par la réaction du PAS [10] ou la réaction du bleu Alcian à pH 0,2 ou 3 couplée, ou non, à la réaction du PAS. Les thyroïdes, fixées de la même manière et coupées à 5 μ, ont été étudiées après colorations trichromiques et après réaction du PAS ou du PAS-orange G.

Résultats. — L'aspect de la catégorie cellulaire qui fait l'objet de cette Note diffère nettement selon qu'il s'agit de hamsters intacts ou de hamsters traités par la thyroxine ou le benzylthiouracile. Les vésicules thyroïdiennes présentent également des variations morphologiques appréciables.

1° *Chez le Hamster doré intact.* — On reconnaît l'existence d'un type cellulaire coloré en bleu foncé au tétrachrome d'Herlant, en violet foncé

par la fuchsine-paraldéhyde, PAS-positif, apparaissant en bleu à la réaction du bleu Alcian. Ces cellules sont de taille variable. Nous n'avons pas remarqué, chez le Hamster doré, cette forme losangique des cellules que divers auteurs ont décrit à ce type chez différentes espèces. Ces cellules sont localisées électivement dans la partie ventrale de la glande et plus particulièrement dans la région antéro-médiane; cette zone ne renferme pratiquement pas de « cellules séreuses » (1); on y rencontre de larges capillaires en bordure desquels se disposent les cellules ici décrites; ces cellules restent isolées les unes des autres. Les vésicules thyroïdiennes présentent un épithélium cubique et il existe quelques vacuoles de résorption.

2° *Chez le Hamster doré traité par la thyroxine.* — A la suite des injections répétées de thyroxine, les cellules dont nous venons de définir les affinités tinctoriales et les caractères histochimiques apparaissent beaucoup plus chromophiles; elles prennent fréquemment une forme globuleuse et leur cytoplasme semble alors bourré de granulations; chez certains hamsters, ces granulations ne forment cependant qu'une simple couronne dense au pourtour du cytoplasme; après traitement par la thyroxine, ce type cellulaire nous a semblé plus abondant que chez les témoins et sa topographie est alors plus vaste, ces cellules se retrouvant à la partie antérieure des lobes latéraux. Les vésicules thyroïdiennes sont plus larges que chez les témoins; toutefois, dans les conditions de notre expérience, l'épithélium n'est pas très aplati.

3° *Chez le Hamster doré traité par le benzylthiouracile.* — Sous l'influence de l'antithyroïdien, le type cellulaire considéré se modifie profondément; en effet, ces cellules sont beaucoup plus larges et nettement moins granuleuses; dans certains cas, on remarque la formation de vacuoles intracytoplasmiques : les unes sont nombreuses, de petites dimensions, réparties dans tout le cytoplasme; d'autres sont plus grandes et repoussent le noyau à un pôle de la cellule. Les granulations qui persistent conservent néanmoins toutes les affinités tinctoriales et les caractères histochimiques des cellules correspondantes des témoins. Les vésicules thyroïdiennes ont un diamètre notablement réduit; l'épithélium est haut, palissadique; les vacuoles de résorption sont abondantes.

Discussion. — Il existe donc chez *Mesocricetus auratus* un type cellulaire qui diffère par ses aspects morphologiques des autres catégories cellulaires de l'antéhypophyse. Ce type ne réagit pas de façon évidente à la castration ou à l'administration de métopirone, alors que la thyroxine ou un antithyroïdien de synthèse le modifient profondément; ses particularités cytologiques et ses réactions spécifiques nous conduisent à le considérer comme la source de l'hormone thyréotrope antéhypophysaire. Ce type cellulaire est d'ailleurs comparable, sur les plans morphologique et histophysiologique, à une catégorie analogue dont l'existence a été rapportée

chez un grand nombre d'espèces de Vertébrés [une abondante bibliographie sur ce sujet se trouve dans la Thèse de Rebel ([11]) et dans la récente monographie d'Herlant ([12])]. Cette étude expérimentale, complétant nos précédentes recherches [([1]) à ([5])] nous permet actuellement d'affirmer la présence, dans le lobe antérieur de l'hypophyse du Hamster doré, de six catégories de cellules chromophiles ayant chacune une signification fonctionnelle précise.

(1) C. GIROD, M. CURÉ et P. DUBOIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6244.
(2) C. GIROD, P. DUBOIS et M. CURÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6536.
(3) C. GIROD, P. DUBOIS et M. CURÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1641-1643.
(4) P. DUBOIS et C. GIROD, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 2102-2104.
(5) C. GIROD, P. DUBOIS et M. CURÉ, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1229.
(6) Les Laboratoires Roche nous ont fourni la thyroxine.
(7) Les Laboratoires Théraplix ont bien voulu préparer à notre intention une forme injectable de benzylthiouracile (série n° 5775).
(8) M. HERLANT, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37-44.
(9) J. RACADOT, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16-20.
(10) PAS = acide périodique-base de Schiff.
(11) A. REBEL, *Thèse Méd.*, Strasbourg, 1960, n° 58, Impr. Alsatia Ed., Colmar, 1961, 126 pages.
(12) M. HERLANT, *Inter. Rev. Cytol.*, 17, 1964, p. 299-382.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,*
Faculté de Médecine,
avenue Rockefeller, Lyon, 8e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets des irradiations aux rayons X sur le développement embryonnaire et le pouvoir de régénération à l'éclosion, de* Polycelis nigra (*Turbellarié, Triclade*). Note (*) de M. **Albert Le Moigne**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des irradiations aux rayons X permettent de détruire les néoblastes au cours du développement embryonnaire de la Planaire, et de supprimer le pouvoir de régénération sans entraver la différenciation des ébauches déjà déterminées lors de l'irradiation.

On sait que la régénération chez les Planaires s'effectue à partir de cellules totipotentes, les néoblastes, qui migrent vers la blessure, se multiplient, forment un blastème et se différencient pour restituer les parties amputées (F. Dubois, 1949) ([1]). On pense que ce sont des cellules qui ont conservé les caractères indéterminés et totipotents des blastomères.

J'ai essayé de détruire sélectivement la souche des néoblastes dans l'embryon par irradiations aux rayons X. On sait en effet que les cellules embryonnaires indéterminées sont plus radiosensibles que les cellules déterminées et en voie de différenciation. Kratochwill (1962) ([2]) observe de même une diminution de la radiosensibilité des néoblastes d'un blastème, au bout de 24 h, ce qui correspondrait à leur détermination.

Des cocons de *Polycelis nigra* sont irradiés à divers stades de leur développement, avec un appareil Pickers X-rays, qui, sous tension 60 kV et avec une intensité de 10 MA, débite 1000 r/mn à 10 cm de la source. On irradie des embryons dégangués, conservant alors une partie des individus du cocon comme témoins non irradiés, et des cocons entiers dont le stade est déterminé en les observant par transparence. Les irradiés et les témoins sont élevés jusqu'à l'âge de l'éclosion. Une partie des jeunes est alors fixée pour examiner l'état des tissus et notamment des néoblastes. Les autres sont sectionnés en avant du pharynx et la moitié postérieure est mise à régénérer.

Ils sont fixés au bout de 7 à 10 jours. Les fixations sont faites aux mélanges de Carnoy et Helly, les colorations au vert de méthyle pyronine et au mélange de Mann-Dominici. On se reportera à un travail antérieur (Le Moigne, 1963) ([3]) pour la description du développement normal.

Résultats. — On irradie 120 cocons et 32 jeunes éclos, entre 500 et 3 000 r. La dose de 500 r apparaît insuffisante pour détruire tous les néoblastes (tableau).

De 750 à 2 000 r les effets sont comparables; à 3 000 r, les proportions d'anormaux sont plus importantes au stade 4.

On reconnaît trois périodes dans la radiosensibilité des embryons irradiés entre 750 et 3 000 r (tableau) :

TABLEAU.

Étude du développement et du pouvoir de régénération d'embryons de P. nigra *irradiés.*

Dose (r).	Age des cocons lors de l'irradiation. Œuf.	Stades 1 et 2.	Stade 3.	Stade 4.	Stades 5 à 7.	
500	2	6	1	0	0	Cocons tués sans développement
						Individus éclos, d'apparence normale :
	–	1	0	0	1	— avec des néoblastes lésés
	–	16	5	8	1	— avec des néoblastes normaux
						Essais de régénération :
	–	0	0	0	0	— négatifs
	–	11	3	5	1	— positifs
750 à 3 000	4	10	24	6	0	Cocons tués sans développement
	0	0	17	6	0	Individus à développement anormal
						Individus éclos, d'apparence normale :
	0	0	3	43	80	— avec des néoblastes lésés
	0	0	0	0	0	— avec des néoblastes normaux
						Essais de régénération
	–	–	2	30	54	— négatifs
	–	–	0	0	0	— positifs

1° L'œuf et les stades 1 et 2 sont toujours tués. L'embryon ne comporte alors que des blastomères et des organes transitoires qui ne subsistent pas chez l'adulte.

2° Les stades 3 et 4 constituent une période critique. Un bon nombre de cocons est tué. Dix cocons donnent 23 individus à développement incomplet. Seul le système nerveux est développé; l'état du cerveau correspond à celui d'un embryon prêt à éclore; il apparaît que seule l'ébauche du cerveau était radiorésistante; elle devait donc être déterminée la première. Les embryons des derniers cocons se différencient et éclosent; leurs organes sont souvent plus petits, la multiplication cellulaire étant inhibée; l'aspect histologique est comparable à celui des irradiés aux stades 5, 6 et 7.

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un embryon au début du stade 5 : les premières cellules nerveuses apparaissent, le pharynx définitif n'est pas individualisé, l'embryon s'allonge.

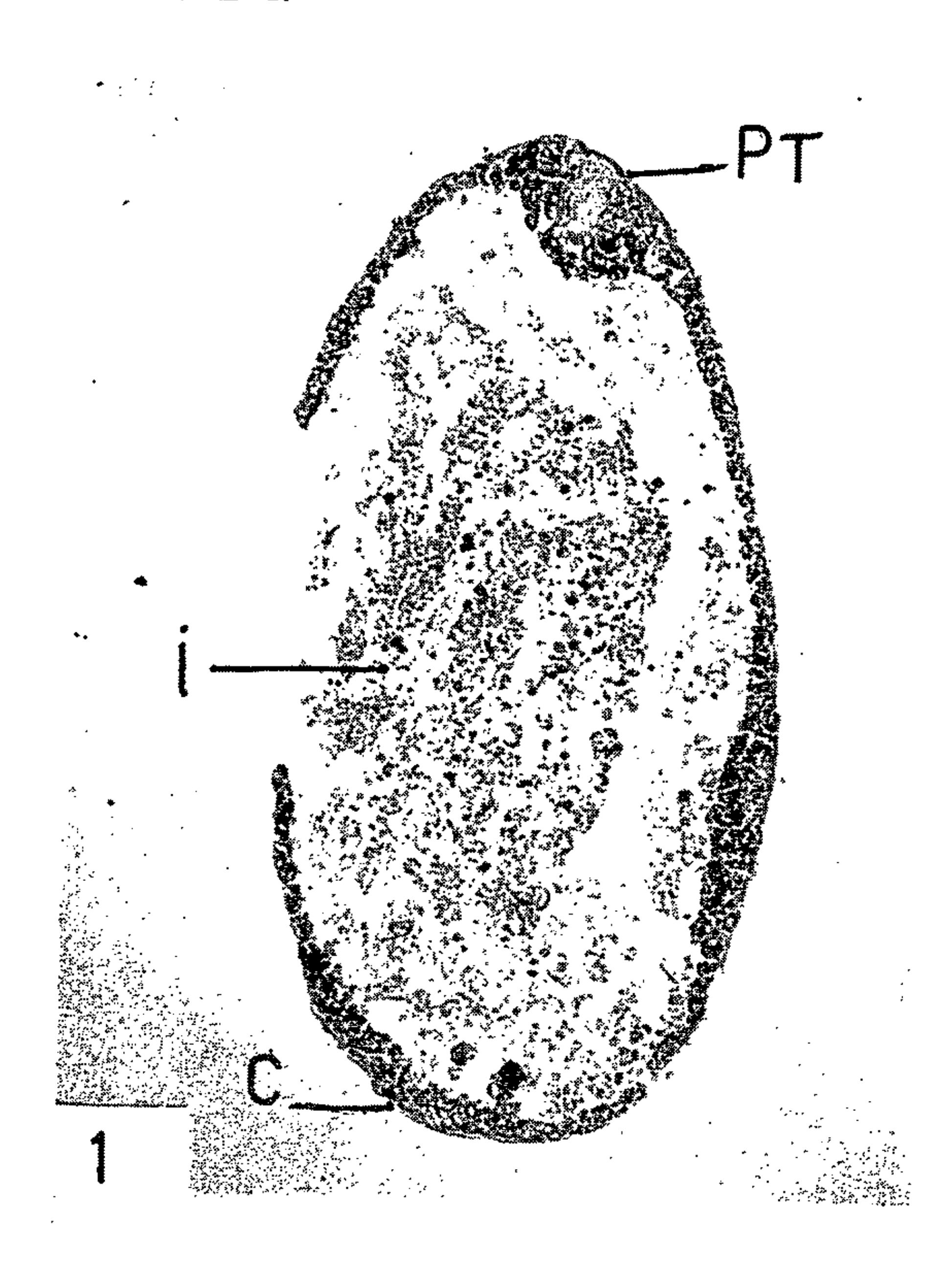
Fig. 2. — Néoblastes 10 jours après l'irradiation d'un embryon à 2 000 r au stade 6.

Fig. 3. — Embryon irradié à 2 000 r au stade 4, décapité à l'éclosion et n'ayant pas régénéré de tête 10 jours après.

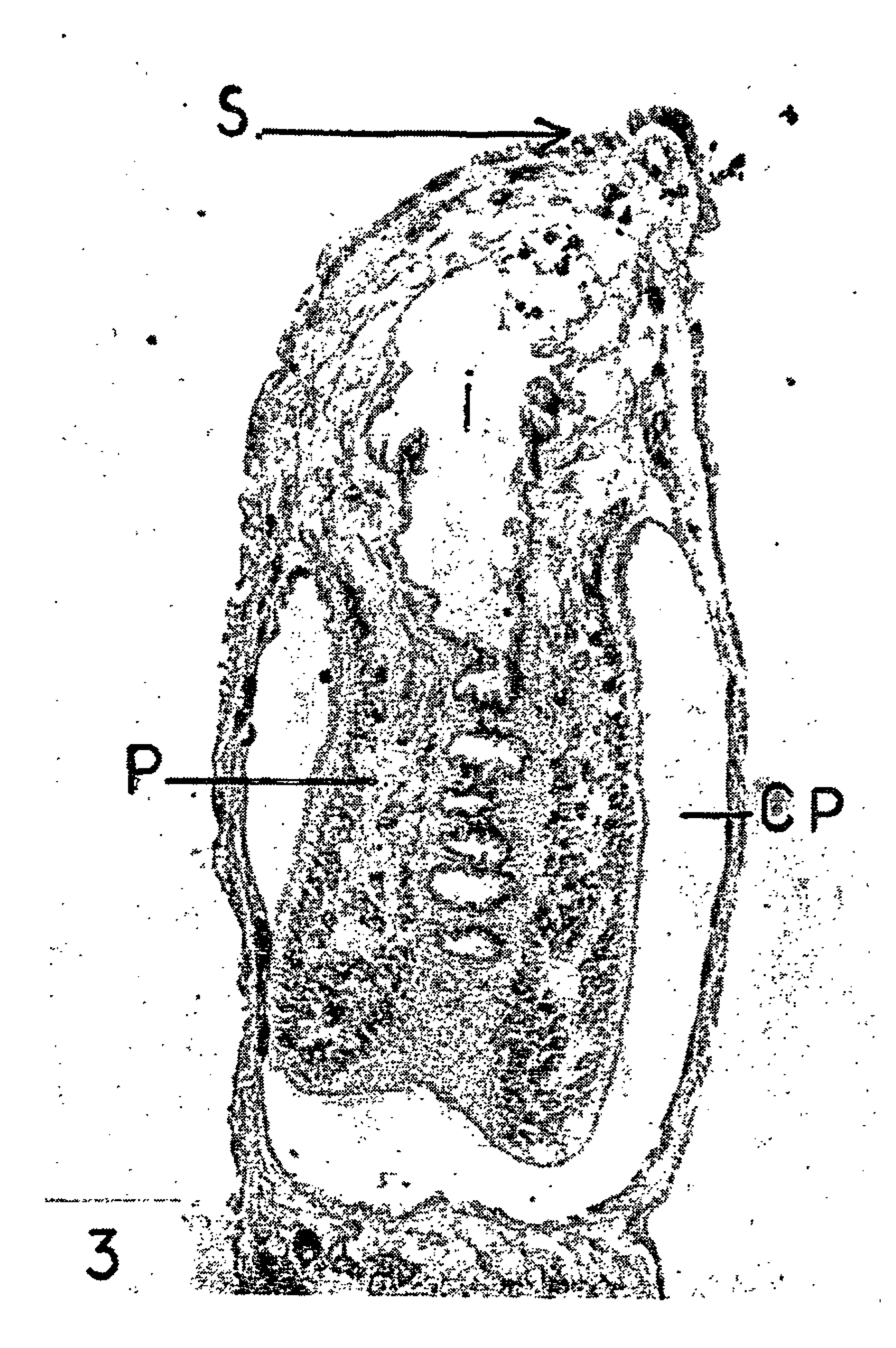
Fig. 4. — Embryon témoin non irradié, issu du même cocon et décapité; régénération d'une tête.

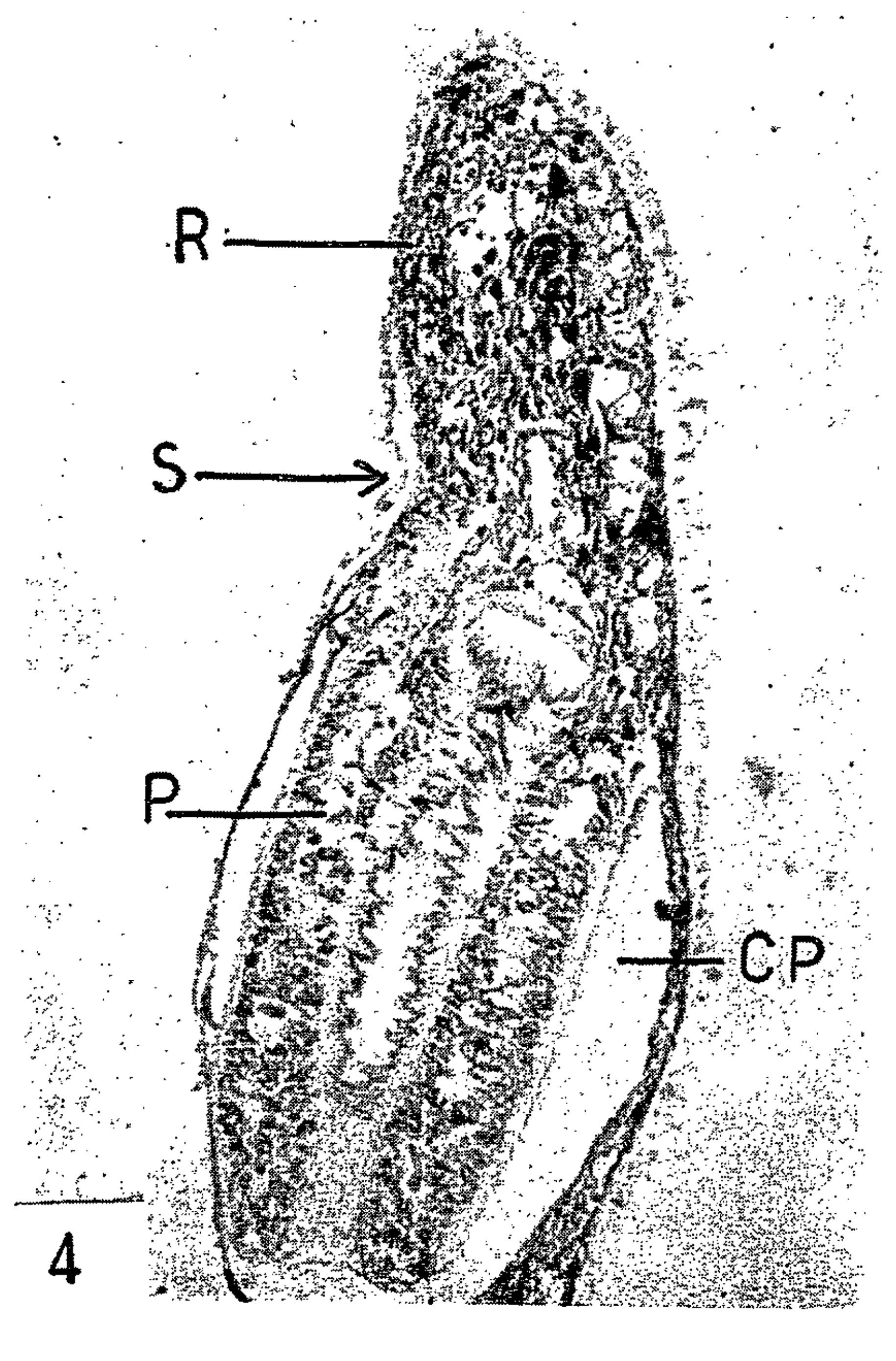
C, cerveau; CP, cavité pharyngienne; I, intestin; N, néoblaste; P, pharynx; Pi, pigment; PT, pharynx transitoire; R, régénérat; S, niveau de section.

Coloration : vert de méthyle pyronine.


PT
i
C
1


N
P
2


S
i
P
CP
3


R
S
P
CP
4

3° Les irradiations pendant ces trois derniers stades n'empêchent jamais l'éclosion. Les ébauches d'organes sont en place et se développent comme chez un embryon normal. Les figures 1 et 3 mettent en évidence l'étendue de la différenciation que peut subir un embryon après irradiation. On peut aisément comparer l'évolution du pharynx. Les cellules du parenchyme, riches en RNA sont par contre beaucoup moins abondantes chez les irradiés que chez les jeunes du même âge normaux.

Les premières lésions qui se manifestent dans les néoblastes sont d'abord la disparition du RNA dans le nucléole (*fig.* 2). Le cytoplasme semble ensuite se détacher en lambeaux du noyau. On trouve aussi parfois des cellules à noyau hypertrophié dans les régions d'ordinaire riches en néoblastes. Plus tard, les cellules pyroninophiles deviennent rares; celles qui subsistent, surtout dans le voisinage des troncs nerveux sont en voie de dégénérescence.

Des expériences de régénération permettent de savoir si ces jeunes apparemment normaux mais dont les néoblastes montrent des lésions, peuvent régénérer; 106 des embryons obtenus sont décapités et cultivés 10 jours. Sur 86 survivants, aucun ne régénère. Cependant, un jeune non irradié régénère toujours, dès l'éclosion, ce que j'ai constaté en faisant régénérer 21 jeunes décapités. L'examen histologique des irradiés décapités montre que les néoblastes sont rares et lésés; il n'apparaît aucun blastème (*fig.* 3), alors qu'après le même délai chez un embryon non irradié du même âge, le régénérat est bien développé (*fig.* 4).

Conclusion. — Les blastomères embryonnaires se multiplient sans différenciations (sauf celle des organes embryonnaires provisoires), jusqu'au stade 3. Les ébauches d'organes définitifs commencent à se déterminer pendant les stades 3 et 4, et deviennent radiorésistantes, le système nerveux est déterminé le premier. Au stade 5, les ébauches sont déjà toutes en place et le développement n'est plus entravé par l'irradiation; les cellules des organes sont cependant moins nombreuses, les irradiations inhibant les mitoses.

Une catégorie de cellules conserve la sensibilité des premiers blastomères, ce sont les néoblastes, indéterminés tant qu'ils ne sont pas impliqués dans un processus de régénération physiologique ou traumatique. Ils continuent jusqu'à l'adulte la lignée indifférenciée des blastomères, dont se détachent progressivement les cellules des ébauches qui se déterminent et deviennent radiorésistantes.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) F. Dubois, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 213-283.
(2) K. W. Kratochwil, *Z. Wiss. Zool.*, 167, 1962, p. 215-237.
(3) A. Le Moigne, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 88, 1963, p. 403-422.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Université de Paris,
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

ETHOLOGIE. — *Influence de l'état agressif sur l'adoption d'un comportement à la rencontre de deux Grillons (Orthoptères, Gryllidæ).* Note (*) de Mlle **Yveline Leroy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Grillons, les comportements psychosociaux liés à la défense, à la reproduction ou à la vie en groupe, varient avec le nombre et la distance des individus engagés dans l'action. Il y a lieu de distinguer :

— des comportements d'individus isolés (stridulation du signal d'appel sexuel du mâle, réaction phonotaxique de la femelle;

— des comportements de rencontre entre deux individus (combat, parade nuptiale et accouplement);

— des comportements de groupe (hiérarchie, tolérance).

Il ne sera envisagé ici que le problème de l'orientation des comportements lorsque se rencontrent deux Grillons.

Cette question a déjà fait l'objet de nombreuses études et observations chez les Orthoptères [(1), (2), (3)]. Mais toujours dans le cas limité de la reconnaissance sexuelle. Ainsi le déclenchement de la stridulation de cour serait sous l'influence de stimulus visuels chez *Chorthippus brunneus* et *C. biguttulus* (3). Chez *Gryllus bimaculatus*, un produit volatil émanant de la femelle déclencherait la stridulation de cour du mâle (4). Enfin, chez *G. campestris*, il a été admis que les comportements de cour et de rivalité dépendent de stimulus tactiles essentiellement antennaires (5).

D'après ces données, on est amené à penser que les comportements des femelles et des mâles diffèrent d'une façon suffisamment nette pour être le support d'une discrimination sexuelle spécifique.

Des observations, portant sur une espèce de Grillon originaire d'Australie : *Teleogryllus commodus* Walk. modifient partiellement ces conceptions. Il est montré que l'adoption d'un comportement est tributaire de l'état agressif ou passif des protagonistes, quels que soient leur sexe, leur âge et leur état physiologique.

Les Grillons sont placés deux par deux dans de petites arènes circulaires de 10 cm de diamètre. Les expériences sont pratiquées avec des adultes ou des larves des deux derniers stades; ces Grillons sont élevés isolés ou groupés; les femelles sont vierges ou fécondées. Les comportements qu'il est possible d'observer sont les suivants (cf. *fig.*) :

1. Comportements observés entre des femelles et des larves. — Les larves comme les femelles (qu'elles soient vierges ou fécondées) peuvent être entre elles indifférentes ou agressives. Dans les cas d'intense agressivité, les adversaires s'affrontent toutes mandibules écartées et combattent. Chez les femelles, on observe, en outre, un redressement des élytres comparable à celui qui précède la stridulation des mâles. Les réactions d'agressivité ne constituent donc pas l'apanage exclusif du sexe

mâle comme cela est encore admis trop souvent, bien que des combats de larves (4) et de femelles (5) aient été signalés chez *Gryllus campestris.* On n'observe jamais de comportement de cour chez les larves ni de tentative d'accouplement entre les femelles, c'est dire qu'il n'y a pas de prétention sexuelle chez les larves et pas de discrimination sexuelle erronée chez les femelles.

2. Comportements observés a la rencontre de deux mâles, un mâle et une femelle, un mâle et une larve. — Trois types de comportement peuvent apparaître dans chacun des cas : indifférence; agressivité; cour.

Rencontres entre deux mâles. — Si les opposants ont été élevés en isolement, les premières manifestations à la rencontre sont agressives (combat, manœuvres d'intimidation, ruade ou fruite). Lorsque les partenaires proviennent d'un élevage de forte densité de population, leur comportement est passif (6) et à la rencontre, deux éventualités se présentent : indifférence réciproque ou parade nuptiale.

Rencontres entre un mâle et une femelle. — Le mâle, s'il a été élevé en isolement, est rarement indifférent. La femelle, si elle est vierge et si elle a été attirée par un signal sonore spécifique, est généralement passive. Dans de telles conditions, une parade nuptiale peut débuter. Mais la femelle peut être agressive (cas des femelles fécondées et âgées), alors un combat se déclare.

Enfin, en élevage dense, mâles et femelles peuvent se côtoyer sans qu'aucun comportement caractérisé n'apparaisse.

Rencontres entre un mâle et une larve. — Selon les modalités d'élevage (en isolement ou en groupe), les partenaires, agressifs ou passifs, risquent un combat, une parade nuptiale ou se considèrent en toute indifférence.

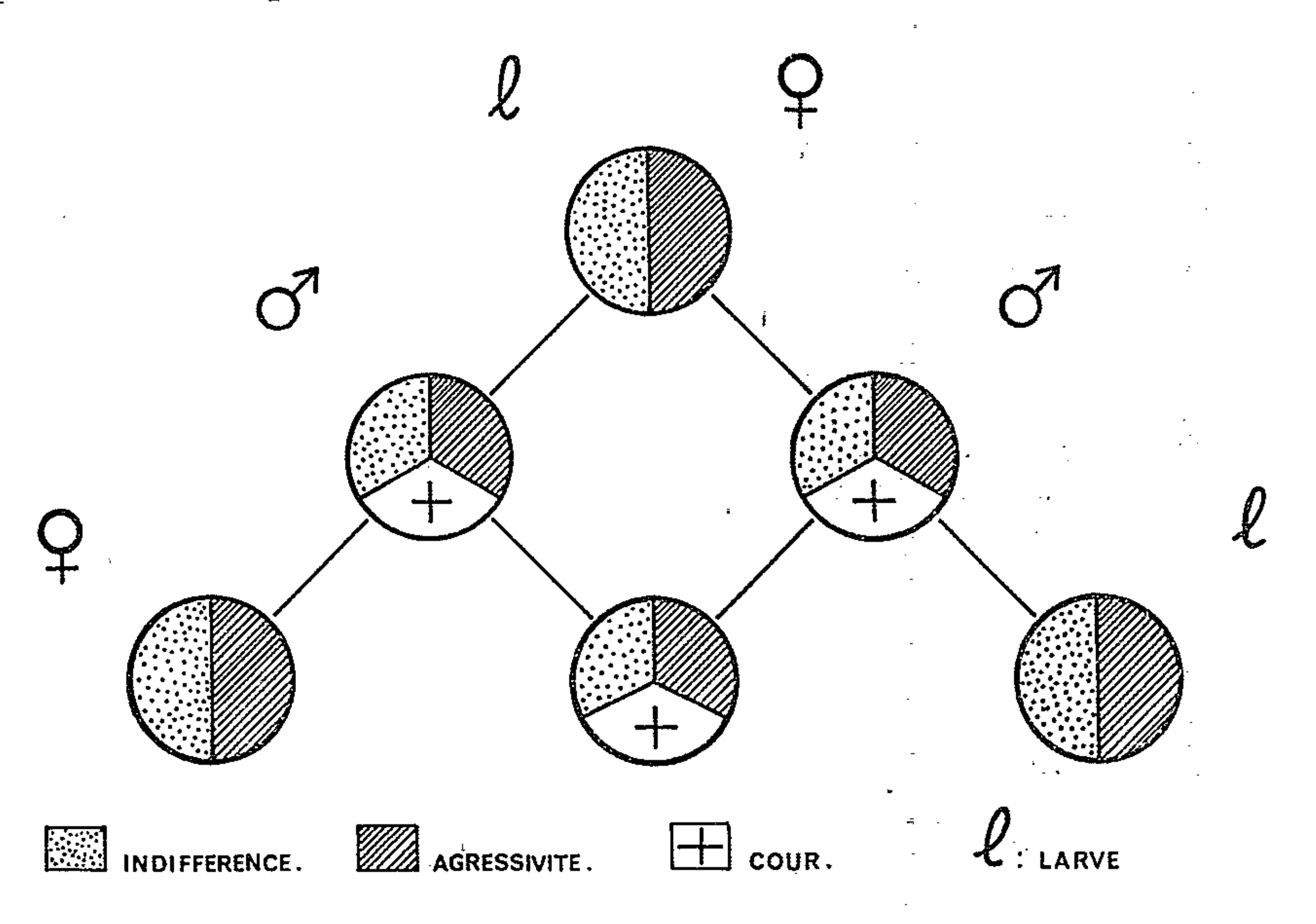
La confrontation entre Grillons de sexe et d'états de développement différents montre : 1° que les comportements agressifs ne se limitent pas seulement à des duels entre mâles rivaux, mais se manifestent dans toutes les catégories d'individus par des réactions nuancées d'attaque et de défense; 2° que les comportements de parade nuptiale, propre aux mâles, peuvent débuter avec n'importe quel partenaire femelle, larve ou mâle. Une seule condition semble exigée : la passivité du courtisé.

3. Rappel des principaux caractères des comportements agressifs et passifs. — Chez les Grillons, les états agressifs et passifs se caractérisent comme suit :

— L'agressivité se traduit d'abord par une activité non orientée qui se manifeste par des déplacements rapides et saccadés, des coups de fouet d'antennes. Cette activité en se concentrant sur un partenaire devient agressive. L'assaillant aborde l'opposant de front. Les mandibules sont écartées, les élytres se redressent et vibrent. Chez le mâle, une émission sonore intense est stridulée.

— A l'opposé, un Grillon non agressif est immobile ou ne se déplace que calmement. Ses mouvements d'antennes sont souples, ses élytres restent collés à l'abdomen. Un tel individu ne cherche ni à attaquer ni à fuir un partenaire rencontré. S'il s'agit d'un mâle, il n'émet ni signal d'appel sexuel ni stridulation de rivalité, parfois seulement une stridulation de cour.

Conclusion. — De l'observation particulière de *Teleogryllus commodus* et des données générales sur les Grillons, il apparaît que le taux d'agressivité ou de passivité du partenaire déclenche l'amorce d'un comportement de



Six combinaisons de rencontre sont possibles entre mâles, femelles et larves. Dans trois des cas (mâle-femelle; mâle-mâle; mâle-larve) trois comportements peuvent apparaître : agressivité, cour, indifférence. Dans les autres cas où il n'y a pas de mâle (femelle-larve; femelle-femelle; larve-larve) une seule alternative subsiste : agressivité ou indifférence.

rencontre. Les manifestations gestuelles et les mouvements d'antennes constituent à la fois les principaux moyens d'expression de la passivité ou de l'agressivité d'un individu et les principaux évocateurs émanant du vis-à-vis. Chez les Grillons, l'opposition « activité-passivité » (5) préside donc à l'orientation des comportements psychosociaux. La confrontation d'individus, dont les tendances agressives sont exaltées ou inhibées par un élevage en isolement ou en groupe, confirme que la nature du sexe et l'état de développement n'interviennent pas en tant que tels dans l'adoption d'un comportement. Cette orientation de comportement des Grillons peut être rapprochée de nombreuses observations dans d'autres groupes zoologiques. Certaines constatations (6) sur les Tétras (*Bonasa umbellus*) vont dans le même sens. Chez ces Oiseaux, le mâle tente de s'accoupler avec n'importe quel partenaire (mâle, femelle ou cadavre) pourvu qu'il se maintienne immobile et en position plus ou moins aplatie. C'est dire,

compte tenu des variations des états physiologiques des individus, qu'un comportement de cour est en mesure de s'exprimer chaque fois que l'agressivité du partenaire est inhibée. L'agressivité traduit « l'état » d'un individu, quel qu'il soit, mâle, femelle ou larve. L'opposition de comportement « agressivité-passivité » ne peut donc pas se superposer à la dualité gonochorique de l'espèce.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) A. C. PERDECK, *Behaviour*, 12, 1957, p. 1.
(2) S. VON HORMANN-HECK, *Z Tierps.*, 14, 1957, p. 137.
(3) F. HUBER, *Z. Tierps.*, 12, 1955, p. 12.
(4) S. FUZEAU-BRAESCH, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n° 1, 1961, p. 157.
(5) M. P. BÉNASSY, *L'Instinct*, Masson, Paris, 1956, p. 705.
(6) A. A. ALLEN, *Auk*, 1934, p. 180.

(*Laboratoire de Biologie Animale, S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

GÉNÉTIQUE. — *Premier croisement interspécifique expérimental entre* Platycarabus *Mor.* (*Coléopt. Carab.*). Note (*) de M. **Clément Puisségur**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Trois femelles F_1 de *P. creutzeri* × *P. irregularis* ont été obtenues expérimentalement. Sans luxuriance anatomique et physiologiquement débiles, ces hybrides présentent, comme ceux de *Chrysocarabus* Thoms., une très large majorité de caractères plus ou moins intermédiaires entre ceux des espèces parentes. Ce résultat confirme d'autre part la possibilité d'hybridations interspécifiques spontanées chez les *Platycarabus*.

Le genre *Platycarabus* Mor. comprend cinq espèces : *irregularis* Fabr., *cychroides* Baudi., *fabricii* Panz., *depressus* Bon. et *creutzeri* Fabr., réparties depuis l'Ardenne jusqu'aux Carpathes, tantôt allopatriques, tantôt sympatriques deux à deux.

Des hybrides interspécifiques spontanés ont été signalés entre certaines de ces espèces : *P. depressus* × *P. irregularis*, *P. depressus* × *P. fabricii*, *P. depressus* × *P. cychroides*, *P. creutzeri* × *P. irregularis*.

Dans un récent travail [1], tout en reconnaissant que l'hypothèse de la nature hybride de certains Carabes naturels ne heurte pas la logique, j'émettais l'opinion que l'identification définitive de tels insectes restera douteuse et litigieuse tant qu'elle manquera d'assises expérimentales.

C'est pourquoi l'occasion s'étant présentée, grâce à M. Mario Sturani, d'avoir un couple vivant du rare *P. creutzeri* subsp. *rinaldoi* Meggiol., j'ai pu l'utiliser à un essai de croisement interspécifique réciproque avec *P. irregularis* du Jura français.

1. Résultats du croisement. — A. ♀ *irregularis* × ♂ *creutzeri*. — Résultat négatif : pas de ponte.

B. ♀ *creutzeri* × ♂ *irregularis*. — Malgré la disproportion assez accusée des tailles, la copulation a été effective : une ponte de 10 œufs a été recueillie, parmi lesquels 4, non embryonnés à l'observation directe, ont dégénéré, tandis que les six autres montraient des traces de développement embryonnaire. Cependant 50 % de ces œufs embryonnés en sont restés à ce stade, sans éclosion larvaire, tandis que les trois derniers engendraient des larves qui se développaient en apparence de façon normale, se nymphosaient régulièrement et produisaient trois imagos F_1 de sexe ♀.

2. Caractères comparatifs des hybrides F_1. — A. *Morphologiques*. — Une étude biométrique comparative des hybrides et des espèces parentes devant être faite ultérieurement, il ne sera retenu ici que des caractères déjà aisément analysables sans instruments de mesures.

1° *Taille*. — Les trois F_1 montrent une absence complète de luxuriance. Leur longueur totale, en effet, est intermédiaire entre celles des espèces parentes et plus proche de la plus petite, *irregularis*.

2° *Couleur*. — Une hétérogénéité chromatique marquée sépare les F_1. L'une des femelles est entièrement cuivrée, d'une teinte sensiblement

moyenne entre celles des géniteurs, tant sur la surface dorsale qu'au creux des fossettes élytrales; la seconde d'un cuivré verdâtre; la troisième vert foncé avec les bordures cuivrées et les fossettes pourprées. Cette diversité est à mettre en premier lieu sur le compte d'une tératogenèse expliquée plus loin.

Par contre, les scapes des trois F_1 sont rougeâtres, comme chez *irregularis* et à l'inverse de *creutzeri rinaldoi* où ils sont noirs. La dominance du scape rouge est du même type que chez les *Chrysocarabus* Thoms. où j'ai établi qu'elle est la règle.

3° *Forme, sculpture, développement des appendices.* — Dans l'ensemble, leurs principaux traits sont chez les F_1 intermédiaires entre ceux des espèces parentes. Il en est ainsi pour les proportions et la forme de la tête et du pronotum, moins étroits que ceux de *creutzeri* mais moins larges que ceux d'*irregularis*; pour le degré de saillie des lobes antérieurs et postérieurs du pronotum ainsi que pour la courbure de ses bords latéraux; pour la longueur relative des appendices (antennes, palpes et pattes), ces derniers étant proportionnellement plus longs chez *creutzeri* que chez *irregularis*; pour la sculpture élytrale à ponctuations primaires de taille et de profondeur à mi-chemin entre celles d'*irregularis*, appuyées, et de *creutzeri*, faibles.

Par contre, d'autres caractères traduisent une très forte dominance de *creutzeri* : ainsi en est-il de l'effacement des épaules (ces dernières sont même chez les F_1 plus discrètes encore que chez *creutzeri*) et de l'absence de saillie à la mandibule gauche (contrairement à *irregularis* où cette saillie est très caractéristique de l'espèce).

B. *Physiologiques.* — Les trois insectes ont manifesté une grande débilité fonctionnelle, puisqu'ils sont tous morts après seulement deux jours de vie à peine active.

Peut-être cette létalité est-elle consécutive à la nature des sous-espèces génitrices employées, en particulier à la subsp. *rinaldoi* qui semble, au sein de l'espèce *creutzeri*, la plus spéciale.

3. Tératologie. — Certains caractères de ces hybrides méritent une attention particulière en raison de leur tournure tératologique :

La couleur verdâtre de deux F_1 en est un premier exemple : chez ces insectes la chromatogenèse s'est en effet arrêtée au stade transitoire précédent le « cuivre » lors de la gradation pigmentaire normale de l'imago.

D'autre part, deux F_1 présentent des élytres fortement cabossés et déhiscents, conséquence d'une maturation imaginale déficiente.

L'une de ces deux femelles disgraciées possède en outre des palpes maxillaires à chétotaxie aberrante : contrairement à la norme (achétisme), le dernier article du palpe gauche est unichète, et celui du palpe droit dichète.

Quant à la seconde de ces femelles, elle porte deux soies orbitaires gauches, deux soies au scape droit, au lieu d'une seulement dans chaque cas, et surtout une antenne droite très normale, réduite à sept articles : scape un peu plus court, quatrième article lui aussi un peu raccourci et coudé, sixième article comprimé au lieu d'être cylindrique, septième article rudimentaire, sorte de moignon noirâtre achète.

En conclusion, l'intérêt de ces produits F_1 expérimentaux est d'abord de confirmer la possibilité d'hybridation interspécifique spontanée chez les *Platycarabus* et d'offrir ensuite, dans les domaines de la dominance et de la tératologie, de grandes ressemblances avec leurs homologues parmi les *Chrysocarabus*.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) C. PUISSÉGUR, *Recherches sur la génétique des Carabes* (*Chrysocarabus* et *Chætocarabus*). *Thèse*, 1964, supplément n° 18 à *Vie et Milieu*, p. 1-288, 71 figures, 44 tableaux, 8 planches.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, rue de l'Université, Montpellier, Hérault.*)

GÉNÉTIQUE CELLULAIRE. — *Variation génétiquement contrôlée de la teneur en pigments ptériniques chez* Colias croceus *Fourcroy et sa mutation* helice *Hbn.* (Lepidoptera Pieridæ). Note de M. **Henri Descimon**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Frémiet.

Des différences qualitatives et quantitatives ont été observées dans les pigments ptériniques de *C. croceus* et de son mutant *helice*.

La génétique biochimique des ptérines a été l'objet de nombreux travaux chez la Drosophile et chez *Ephestia kühniella* Z. Par contre, les Pieridæ, groupe où les ptérines ont été découvertes, n'ont pas été étudiées sur ce plan, bien que Weygand et coll. (1) aient effectué des recherches très approfondies sur la biogenèse de la leucoptérine chez *Pieris brassicæ* L. Cependant un cas très frappant de polymorphisme génétiquement contrôlé dans cette famille est représenté par les femelles de *Colias*. Un exemple bien typique en est *C. croceus* dont les femelles sont normalement jaunes comme les mâles, mais présentent aussi des formes blanches, nommées « *helice* », plus ou moins accentuées. Lorkovic et Herman (2) ont montré que le caractère « blanc » était déterminé par un gène dominant, autosomal mais dont la manifestation est conditionnée par le sexe. De plus, il existe des variations dans le phénotype des mutants dont il reste à préciser si elles sont dues à des gènes modificateurs ou à des actions somatiques : nous les appellerons « formes ».

Une étude biochimique comparée a été effectuée à l'aide de la chromatographie bidimensionnelle sur papier; elle a porté sur le mâle, la femelle normale, et les formes *helicina* Obth. (jaune pâle), *helice* (blanche à point discoïdal orange) et *oberthüri* Pionneau (blanche à discoïdal blanc) ainsi qu'une transition vers cette dernière. Quatre zones des ailes ont été

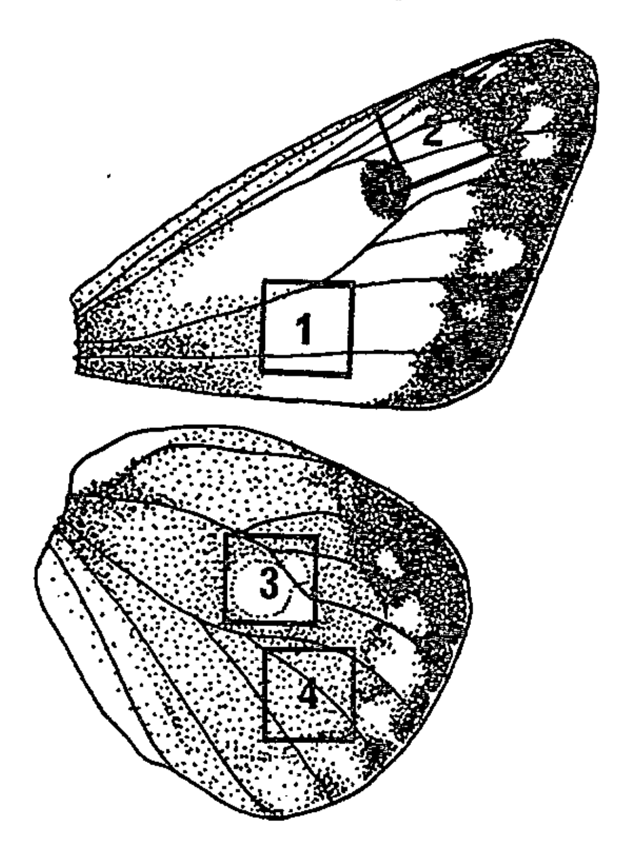


Fig. 1. — *C. croceus*. Emplacement des prélèvements.

étudiées (*fig.* 1) et, dans chaque cas, il a été déposé à l'origine du chromatogramme l'aliquo d'extrait correspondant à une surface de 10 mm². Sur les chromatogrammes 12 taches fluorescentes sont observables (*fig.* 2); sept ont pu être identifiées à des ptérines connues (le détail de ces identifi-

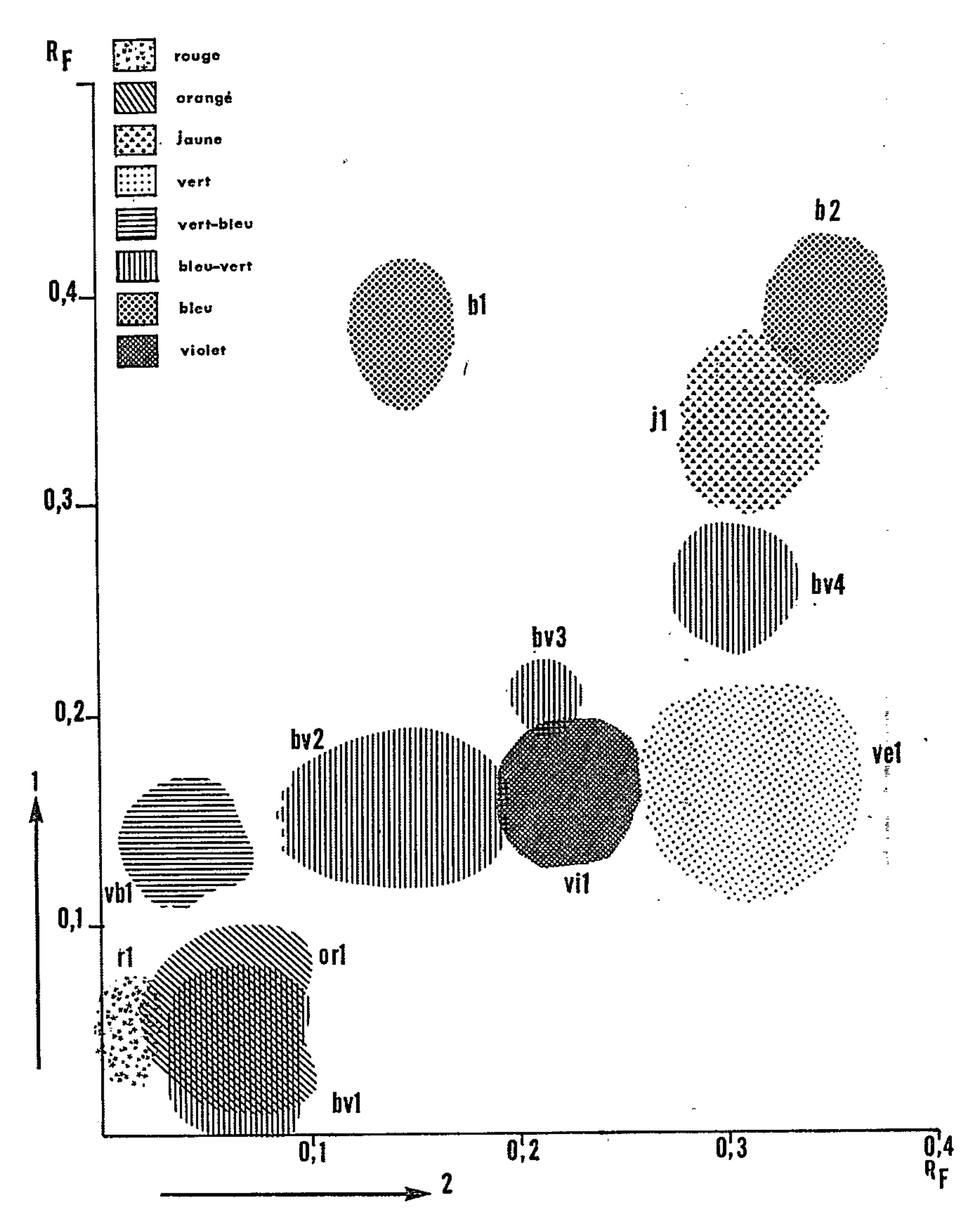


Fig. 2. — Chromatogramme bidimensionnel des pigments fluorescents de *C. croceus*.
1. *n*-propanol/ammoniaque 2 % (1 : 1).
2. *n*-butanol/acide acétique SN (2 : 1).

cations paraîtra ultérieurement) : leucoptérine (bv 1), érythroptérine (or 1), isoxanthoptérine (vi 1), xanthoptérine (ve 1), sépiaptérine (j 1) ([3]), acide 2 - amino - 4 - hydroxyptéridine - 6 - carboxylique (b 1) et 2-amino-4-hydroxyptéridine (b 2); les cinq premiers pigments ont été observés récemment par Watt ([4]) chez une espèce américaine et les trois derniers par Pfleiderer ([5]) chez d'autres espèces de *Pieridæ*. Une étude semi-quanti-

tative a été effectuée. Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — *Variation de l'importance des pigments fluorescents de* C. croceus *en fonction du territoire alaire et des différentes formes (indications semi-quantitatives).*

forme		♂				♀ normale				♀ helicina				♀ helice				♀ hel.-ob.				♀ oberthüri			
territoire		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
taches fluorescentes	b2																								
	b1																								
	i1																								
	bv4																								
	bv3																								
	ve1																								
	vi1																								
	bv2																								
	vb1																								
	bv1																								
	o1																								
	r1																								

Il apparaît que la localisation des pigments varie, dans une même forme, en fonction du territoire alaire et ce fait est plus net chez les mutants. D'autre part, la forme normale est la plus riche en ptérines, tant qualitativement que quantitativement. L'isoxanthoptérine et la substance vb 1 restent assez constantes dans toutes les formes, la leucoptérine augmente chez les mutants, tous les autres pigments fluorescents diminuent ou disparaissent chez ceux-ci et cela d'autant plus que la forme est plus pâle : l'érythroptérine n'est plus présente que dans les ailes postérieures chez *oberthüri* et la sépiaptérine y est à peine décelable.

Le gène *helice* affecte donc la synthèse des ptérines colorées (érythroptérine, xanthoptérine, sépiaptérine) et d'autres substances, incolores (bv 2, bv 4, b 1, b 2), sans toutefois les faire disparaître totalement, au moins pour certaines. Au contraire, la synthèse de la leucoptérine semble favorisée, sans que son augmentation compense la diminution des autres. Ce fait est à rapprocher des images observées au microscope électronique ([6]) : les granules pigmentaires sont plus petits chez le mutant.

Il convient de remarquer que cette mutation affecte à la fois des ptérines substituées en 6 (sépiaptérine) et en 7 (érythroptérine); elle fait donc intervenir des mécanismes plus complexes que les mutations qui ont été récemment décrites par Harmsen (7), chez *P. brassicæ*, qui ne modifient qu'une ptérine substituée en 7 (érythroptérine) et la xanthoptérine qui en serait, selon cet auteur, le produit de dégradation final.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) H. Simon, F. Weygand, J. Walter, H. Walker et K. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 18 *b*, 1963, p. 757-764.
(2) Z. Lorkovic et Č. Herman, *J. Lepid. Soc.*, 15, 1961, p. 43-55.
(3) H. Descimon, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
(4) W. B. Watt, *Nature*, 201, 1964, p. 1326-1327.
(5) W. Pfleiderer, *Angew. Chem. dtsch.*, 76, 1964, p. 757.
(6) H. Descimon, *C. R. Coll. ann. Soc. Fr. Micr. électr.*, 1965, p. 40.
(7) R. Harmsen, *Nature*, 204, 1964, p. 1111.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Zoologie, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PSYCHOPHARMACOLOGIE. — *Étude du conditionnement inhibiteur chez le Rat. Action de l'amphétamine, de la chlorpromazine et des agents cholinergiques.* Note (*) de MM. **Daniel Bovet**, Associé étranger de l'Académie, **Francesco Robustelli** et **Giorgio Bignami.**

L'action des agents psychotropes a été étudiée sur le comportement de rats placés dans une cage bipartite de Warner et soumis à un double conditionnement d'évitement moteur et inhibiteur.

L'action centrale des psycho-stimulants (amphétamine, bénactizine) se traduit par un abaissement du niveau du conditionnement inhibiteur qui, dans le cas de l'amphétamine, s'accompagne d'une amélioration significative du conditionnement moteur, tandis que la chlorpromazine et l'ésérine exercent un effet opposé.

La technique du conditionnement instrumental de fuite et d'évitement à un stimulus nociceptif, décrite en premier lieu par Warner en 1932 (1) et qui est aujourd'hui largement utilisée en psychologie comparée et en psychopharmacologie, se prête à diverses modifications qui permettent de l'appliquer également à l'étude de formes d'apprentissages plus complexes.

Selon un principe déjà proposé par Yerkes (2) et par Lashley (3), différents dispositifs expérimentaux ont été décrits qui associent à la réaction élémentaire de fuite une discrimination à l'égard de stimulus visuels présentés simultanément [(4), (5)].

Un autre groupe de recherches repose sur une discrimination entre stimulus présentés au cours d'épreuves successives.

Selon une méthode directement inspirée par les résultats de l'étude du conditionnement classique, Cardo (6) a étudié chez le Rat la discrimination entre des stimulus positifs et négatifs de tonalités différentes et Hecht (7) la discrimination entre deux stimulus lumineux d'intensité différente.

Sous cette seconde forme, les épreuves dites de discrimination successive se rapprochent des conditions expérimentales connues sous le nom d'inhibition conditionnée. On sait que Pavlov a proposé de grouper sous ce nom un type particulier d'inhibition interne qui apparaît dans des conditions expérimentales définies; elle se manifeste lorsque l'animal acquiert la possibilité de différencier du stimulus positif normal un stimulus négatif non renforcé constitué par la combinaison du stimulus positif et d'un stimulus additionnel, dit inhibiteur.

Mettant à profit l'analogie étroite qui existe entre un conditionnement classique dans lequel le stimulus inconditionné est nociceptif, et le conditionnement instrumental d'évitement (8) nous nous sommes proposé d'étendre au conditionnement inhibiteur l'étude des médicaments psychotropes jusqu'ici principalement centrés sur l'étude du conditionnement moteur.

Matériel et méthodes. — L'expérience a été réalisée au moyen d'un dispositif entièrement automatique de programmation et d'enregistrement des réactions conditionnées dans la cage de Warner ([8]).

L'appareil est constitué par une cage bipartite dont le fond est constitué par une grille traversée alternativement dans l'une et l'autre moitié par un courant électrique suffisamment intense (1,5 mA, 50 périodes) pour induire le rat à passer de l'un à l'autre compartiment.

Au cours de deux séries d'épreuves préalables, l'animal acquiert successivement deux types de réactions conditionnées, la première qui représente le conditionnement moteur, est constituée par une réaction conditionnée motrice d'évitement ($C_m R$) en réponse à un stimulus conditionné représenté par l'allumage d'une lampe (lumière, $C_m S$); la seconde qui représente un conditionnement inhibiteur est constitué par un double stimulus, à la fois sonore et lumineux (son et lumière, $C_i S$) à la suite duquel l'animal doit s'abstenir d'effectuer un déplacement vers le compartiment opposé dont le fond est à ce moment électrifié ($C_i R$).

Les essais ont été réalisés sur des rats Wistar, mâles, de 200 à 300 g.

L'essai comporte, dans chaque séance, la présentation d'une série de 25 $C_m S$ et de 25 $C_i S$, se succédant à 30 s d'intervalle, selon la séquence suivante : $C_m S$, $C_i S$, $C_m S$, $C_m S$ $C_i S$, $C_m S$, $C_i S$, $C_i S$, etc., qui équivaut pour le Rat à une distribution au hasard des deux types d'essais. La présentation du stimulus conditionné moteur précède de 5 s le passage du courant dans la grille et s'interrompt au moment de la réponse d'évitement ou de la réponse de fuite de l'animal.

La présentation du stimulus conditionné inhibiteur ($C_i S$) dure 5 s.

En raison du protocole expérimental étudié, les réponses des animaux préalablement conditionnés sont susceptibles de plusieurs types de comportement, les « erreurs » étant constituées, soit par l'absence du conditionnement moteur (c'est le cas lorsque l'animal reçoit un choc parce qu'il a omis de se déplacer dans les 5 s qui suivent l'apparition du seul signal lumineux ($C_m S$), soit pas l'absence du conditionnement inhibiteur (c'est le cas lorsque l'animal qui se déplace en réponse au double stimulus lumineux et sonore $C_i S$, reçoit un choc au moment où il passe d'un compartiment au compartiment opposé).

Les essais pharmacologiques ont porté sur des groupes de cinq rats, fournissant une proportion d'environ 80 à 90 % de réponses conditionnées, les essais témoins alternant avec les épreuves réalisées sous l'influence de médicaments.

Les produits étaient administrés 30 mn avant le début de l'essai, par voie sous-cutanée.

Résultats. — Les résultats des essais pharmacologiques permettent de reconnaître les effets distincts que les différents groupes de médicaments psychotropes exercent sur les conditionnements moteurs et inhibiteurs (tableau I).

TABLEAU I.

Action des substances psychotropes sur le double conditionnement du Rat. Pourcentage des réponses correctes par rapport aux témoins.

	mg/kg s. c.	Conditionnement moteur ($C_m R$) (lumière).	Conditionnement inhibiteur ($C_i R$) (son et lumière).
Témoins	–	100,0	100,0
a. Amphétamine	0,5	104,8	86,0
	1,0	112,0	75,2
	2,0	112,8 ($p < 0{,}02$)	61,6 ($p < 0{,}01$)
Phénmétrazine	2,0	105,0	100,0
	5,0	73,0 ($p < 0{,}02$)	57,5
b. Chlorpromazine	0,5	92,0	104,0
	1,0	59,2	108,0
	2,0	48,8 ($p < 0{,}02$)	108,8
c. Ésérine	0,02	84,0	100,0
	0,05	57,3	104,0
	0,1	25,3 ($p < 0{,}01$)	106,6
d. Bénactizine	1,0	100,0	71,0
	2,0	101,0	63,0
	5,0	104,0	49,0 ($p < 0{,}05$)
Scopolamine	0,5	90,0	51,0
Atropine	50,0	93,4	46,7
e. Trihéxyphénidyl	5,0	96,0	65,3
	10,0	100,0	50,4 ($p < 0{,}05$)
	20,0	93,0	48,0
Caramiphène	20,0	93,6 ($p < 0{,}05$)	57,6 ($p < 0{,}01$)

a. L'amphétamine qui accroît la proportion des réponses conditionnées au stimulus moteur diminue d'une manière significative les performances des animaux à l'égard du stimulus inhibiteur, l'importance de la détérioration des performances croissant avec la dose injectée. La phénmétrazine, autre dérivé de la série sympathomimétique, se rapproche de l'amphétamine par les effets qu'elle exerce sur le conditionnement inhibiteur; administrée à dose élevée (5 mg/kg), elle diminue également la fréquence des réponses au stimulus conditionné moteur.

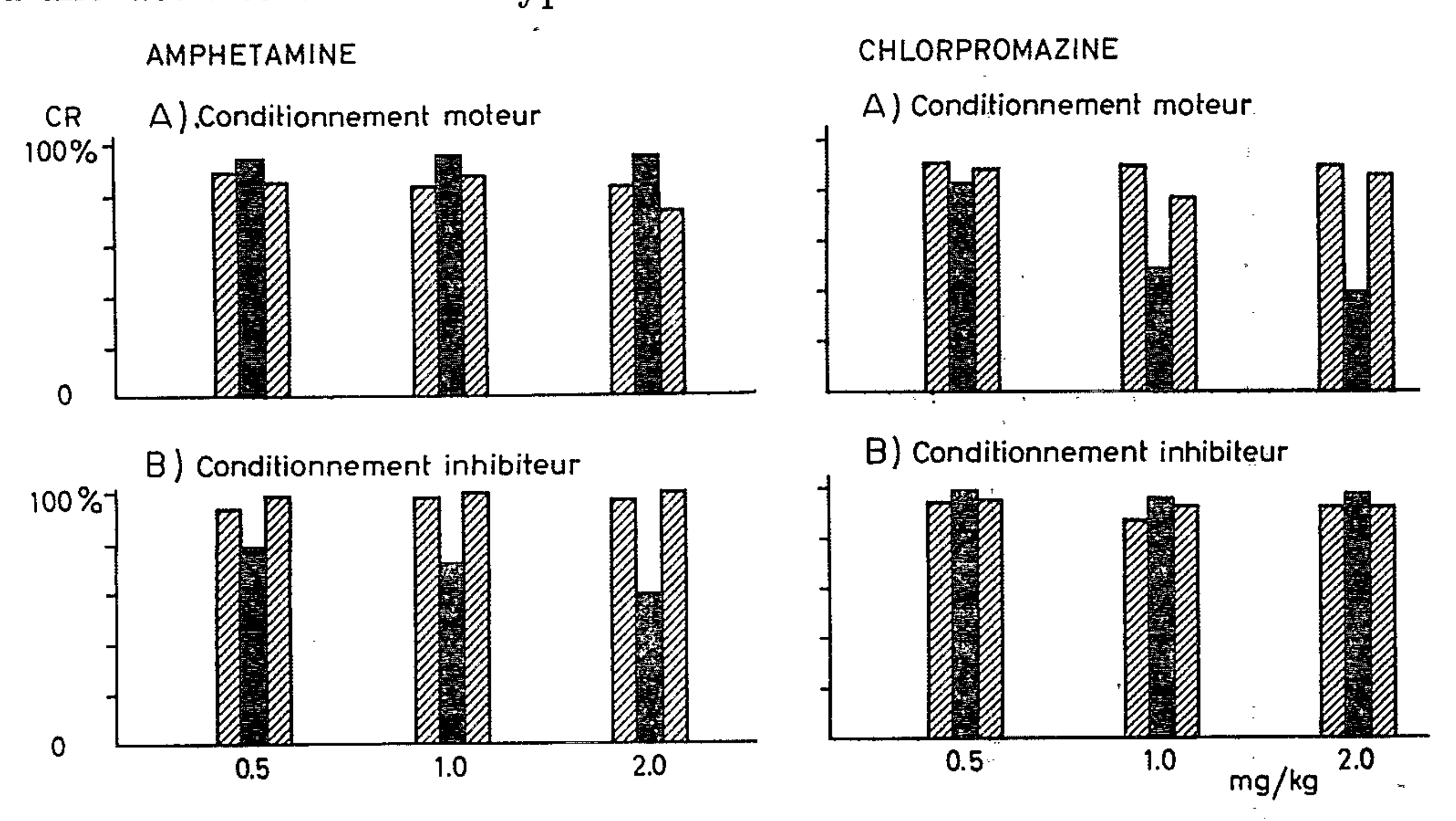
b. La chlorpromazine qui, ainsi que de nombreux travaux l'ont établi, exerce un effet négatif sur le nombre des réponses au stimulus moteur, améliore au contraire les performances à l'égard du stimulus inhibiteur, à des doses où elle n'affecte encore aucunement la réaction motrice inconditionnée de fuite.

c. Dans le cas de l'ésérine il a été observé une diminution des réponses au stimulus conditionné moteur qui ne s'accompagnait pas d'une variation significative des réponses à l'égard du stimulus inhibiteur. Aux fortes doses, la nicotine [1] et l'arécoline exercent une action analogue.

d. Les dérivés atropiniques, tels que la bénactizine, la scopolamine et, à fortes doses, l'atropine, se sont montrés susceptibles de provoquer une

diminution importante des réponses vis-à-vis du stimulus inhibiteur à des doses auxquelles le conditionnement moteur n'est pas altéré.

c. Deux produits appartenant au groupe des « ganglioplégiques centraux », le trihéxyphénidryl (artane) et le caramiphène (parpanit) ont fait preuve d'une activité du même type.



Comparaison entre les effets exercés par l'amphétamine et la chlorpromazine sur les réactions d'évitement motrices et inhibitrices chez le Rat.

En ordonnée, pour-cent des réponses d'évitement au cours de l'épreuve comportant un double conditionnement moteur (stimulus lumineux, A) et inhibiteur (association des stimuli sonore et lumineux, B).

Action du sulfate d'amphétamine et du chlorhydrate de chlorpromazine, injectés 30 mn avant l'essai par voie sous-cutanée aux doses de 0,5, 1,0 et 2,0 mg/kg.

Les performances observées à la suite de l'administration du produit (colonnes noires) sont comparées à celles réalisées la veille et le lendemain au cours des essais témoins (colonnes hachurées).

Discussion. — L'administration des différents agents psychotropes étudiés provoque des effets facilitants ou déprimants qui s'exercent indépendamment et souvent dans un sens opposé sur les deux types de conditionnement moteur et inhibiteur considérés. D'une manière générale l'action centrale des substances appartenant à la série des sympathomimétiques (amphétamine) ou parasympatholytique (bénactizine, scopolamine) se traduit par un abaissement du niveau des performances en réponse au stimulus inhibiteur et dans le cas de l'amphétamine, par une amélioration significative du conditionnement moteur. Les produits se rattachant au groupe des sympatholytiques (chlorpromazine) ou des cholinergiques (ésérine) exercent un effet contraire.

En ce qui concerne les agents psychostimulants, les résultats obtenus peuvent être rapprochés des observations concernant leurs effets sur les différenciations conditionnelles. Cardo (6) examinant l'effet de l'amphétamine (0,5 mg/kg) sur une différenciation tonale, a observé une disparition

de la différenciation, l'animal réagissant positivement aux deux types de stimulation sonore. Utilisant un test de discrimination entre deux stimulus lumineux d'intensité différente, Hecht ([7]) a constaté une action analogue à la suite de l'administration de doses relativement élevées (15-30 mg) de bénactizine.

Dans le cas de chlorpromazine, on peut souligner le fait que l'action inhibitrice qu'elle exerce sur certaines formes du conditionnement acquis paraît en réalité limitée au seul conditionnement moteur. Nous n'avons en particulier pas observé de réponse comparable à celle récemment décrite par Bindra et Anchel ([10]) qui, dans des conditions expérimentales très différentes, auraient observé une réduction de la « réaction d'immobilité » à la suite de l'administration de faibles doses (2 mg/kg) de produit.

Des conclusions particulièrement instructives peuvent être tirées de la comparaison des résultats fournis par l'amphétamine et par la chlorpromazine. Il apparaît qu'aucune des deux substances n'exerce d'action proprement inhibitrice ou facilitante sur l'ensemble du conditionnement, et il n'est pour aucune des deux possible de parler d'une « action conditionnante » ou d'une « action déconditionnante » globale.

Les observations concernant les effets opposés provoqués par l'amphétamine et la chlorpromazine au cours des épreuves de conditionnement moteur et inhibiteur, semblent de ce fait contraires à l'hypothèse d'une action s'exerçant sur le niveau de vigilance, au sens donné à ce terme par Freeman ([11]) et par Hebb ([12]) et incitent à admettre l'existence d'une pluralité des systèmes de vigilance selon l'hypothèse déjà proposée par Soulairac ([13]) et Cardo ([6]). Dans l'un et l'autre cas, l'élément fondamental de l'action paraît résider selon les schémas suggérés par Pavlov ([14]) dans un effet sur l'équilibre tonique entre les réactions d'excitation et d'inhibition centrale, plutôt que dans un effet primaire sur le pouvoir de discrimination et de vigilance.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) L. H. WARNER, *J. genet. Psychol.*, 41, 1932, p. 57.
(2) R. M. YERKES, *The dancing Mouse*, Mac Millan, New York, 1907.
(3) K. S. LASHLEY, *J. anim. Behav.*, 2, 1912, p. 310.
(4) R. THOMPSON et J. H. BRYANT, *Psychol. Rep.*, 1, 1955, p. 393.
(5) F. BOVET-NITTI *in* U.S., VON EULER (Éd.), *Tobacco Alcaloids and related Compounds*, Pergamon, Oxford, 1965, p. 137.
(6) B. CARDO, *J. Physiol.* (Paris), 53, n° 3, 1961, p. 5.
(7) K. HECHT, *Acta Biol. et Med. germanica*, 11, 1963, p. 502.
(8) W. J. BROGDEN, *in* S. S. STEVENS (Éd.), *Handb. experim. Psychology*, 1951, p. 572.
(9) D. BOVET, G. L. GATTI, J. PECORI-GIRALDI et M. FRANK, *in* E. ROTHLIN (Éd.), *Neuro-Psychopharmacology*, Elsevier, Amsterdam, 2, 1961, p. 146.
(10) D. BINDRA et H. ANCHEL, *J. exper. Anal. Behav.*, 6, 1963, p. 213.
(11) G. L. FREEMAN, *J. exp. Psychol.*, 26, 1940, p. 602.
(12) D. O. HEBB, *Psychol. Rev.*, 62, 1955, p. 243.
(13) A. SOULAIRAC, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1958, p. 663.
(14) I. P. PAVLOV, *Conditioned Reflexes : An investigation of the activity of cerebral Cortex* (Transl. G. v. Anvep), London, 1927.

(*Istituto di Farmacologia dell'Università di Sassari et Istituto Superiore di Sanità, Roma.*)

PHARMACOLOGIE BIOCHIMIQUE. — *Protection et essais de réactivation des cholinestérases inhibées par des sels d'ammonium quaternaire à fonction carbamate.* Note (*) de Mme **France Tazieff-Depierre**, M. **Georges Rapoport** et Mme **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les conditions expérimentales qui influencent la fixation des anticholinestérasiques sur les deux types de cholinestérases sont les mêmes pour certains inhibiteurs à groupements carbamate possédant deux fonctions ammonium quaternaire (3113 CT) et pour les organophosphorés (D. F. P.) (1). Par contre, la réactivation de ces enzymes inhibées par le 3113 CT est à peu près nulle avec un sel de pyridinium à fonction aldoxime (T. M. B.4) (1) particulièrement actif vis-à-vis du D. F. P.

Certains auteurs ayant émis l'hypothèse (2) que le mécanisme de fixation sur les cholinestérases des inhibiteurs à fonction carbamate, avec ou sans fonction ammonium quaternaire [prostigmine (1), carbamylcholine] était le même que celui des organophosphorés, nous avons repris l'étude du 3113 CT qu'on peut considérer comme une double prostigmine.

$$(CH_3)_2{-}N{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_6H_3[N(CH_3)_3I]{-}O{-}(CH_2)_3{-}O{-}C_6H_3[N(CH_3)_3I]{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}N(CH_3)_2$$

3113 CT : di-iodométhylate de bis-(diméthylcarbamoxy-3 diméthylamino-5 phénoxy)-1.3 propane.

Cet inhibiteur se distingue essentiellement de la prostigmine par la nature peu réversible de son inhibition (3), ce qui le rapproche, par contre, du D.F.P.

Nous avions déjà constaté (4) que toute une série d'anticholinestérasiques à action très réversible sont susceptibles de protéger les cholinestérases de l'inhibition moins réversible exercée par la prostigmine, par le 3113 CT et par le D.F.P.

Dans ce travail, toutes les déterminations d'activité anticholinestérasiques ont été effectuées par titrimétrie, dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (4). En utilisant le 3113 CT, nous avons pu mettre à nouveau en évidence la distinction entre les protecteurs à une et à deux fonctions ammonium quaternaire (2983 CT et 2842 CT) (1) (*fig.* 1 et 2) : le premier n'exerçant son action que sur la cholinestérase et le second sur les deux types de cholinestérases. Comme dans le cas de la prostigmine, le 2842 CT n'exerce son action protectrice vis-à-vis de l'acétylcholinestérase qu'en présence de fortes concentrations de substrat (3 et 6.10^{-2} M). Par contre, la protection de la cholinestérase peut être obtenue à de faibles concentrations de substrat (3.10^{-3} M). Cet effet est plus élevé en présence

qu'en absence d'ions Mg^{++} ; nous observons des résultats opposés avec des concentrations élevées de substrat (6.10^{-2} M).

Nous avons constaté, d'autre part, que l'addition de chlorure de magnésium (4.10^{-2} M) diminue le pouvoir inhibiteur du 3113 CT (*fig.* 3 et 4) vis-à-vis des deux types de cholinestérases, phénomène que nous avons déjà décrit antérieurement pour le D.F.P. et pour la prostigmine.

Nous savions déjà que le 3113 CT se combine progressivement avec l'acétylcholinestérase ([3]). Nous avons constaté qu'il en est de même avec la cholinestérase. Pour un temps de contact déterminé de l'enzyme avec l'inhibiteur, le degré d'inhibition obtenu varie en fonction de la température, le maximum d'inhibition se situant aux environs de 25°C, comme cela a déjà été décrit avec le D.F.P. ([5]).

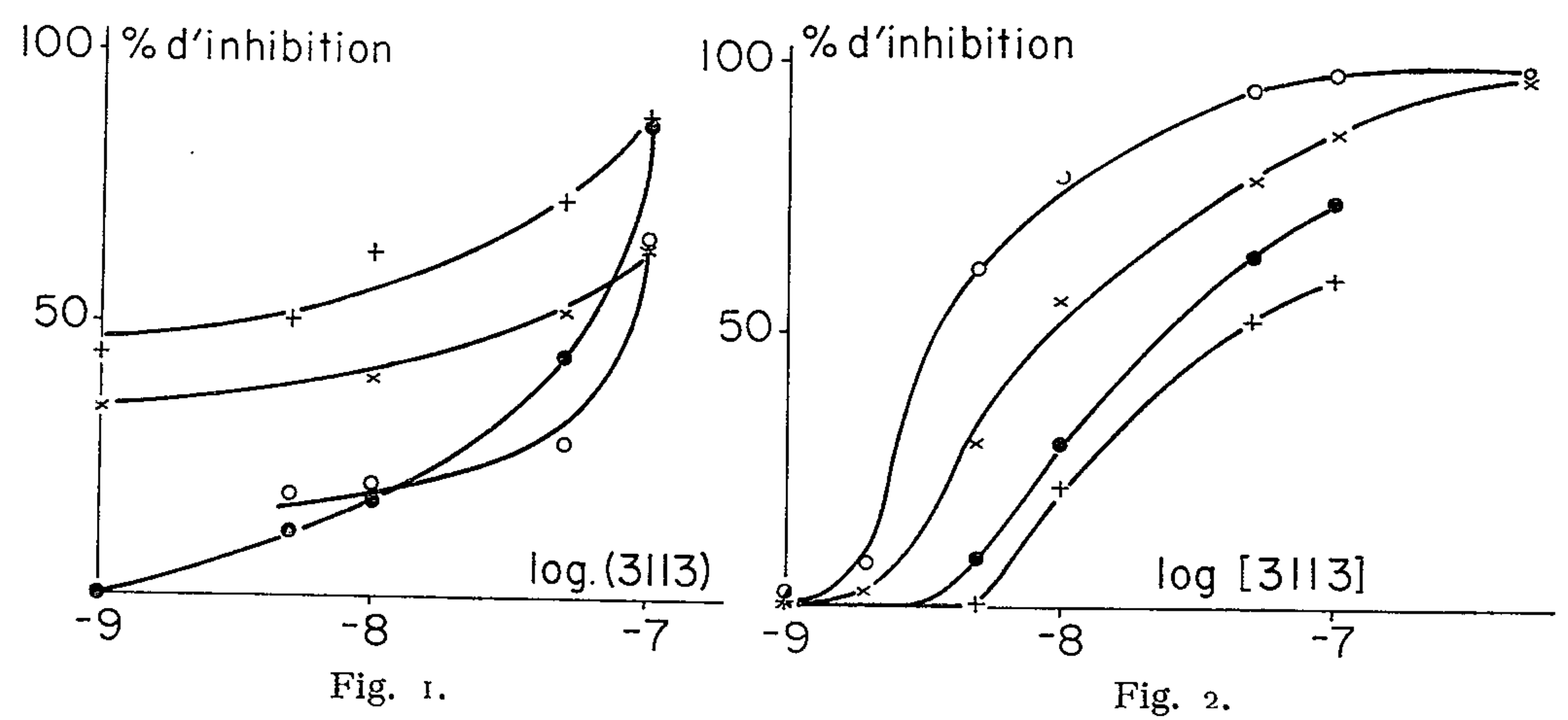


Fig. 1. — Protection de la cholinestérase purifiée par le 2842 CT et par le 2983 CT, vis-à-vis de l'inhibition exercée par le 3113 CT en absence et en présence de Mg^{++}. L'enzyme (50 µg/ml) est mise en contact, soit avec le 2842 CT (3.10^{-5} M), soit avec le 2983 CT (3.10^{-5} M) pendant 20 mn, puis avec le 3113 CT pendant 90 mn à 25°C avant le dosage, en absence (●-● 2842 CT) (O-O 2983 CT) et en présence (+-+ 2842 CT) (×-× 2983 CT) de Cl_2Mg (4.10^{-2} M).
Substrat : chlorure d'acétylcholine (6.10^{-2} M).

Fig. 2. — Protection de l'acétylcholinestérase par le 2842 CT et par le 2983 CT vis-à-vis de l'inhibition exercée par le 3113 CT en absence et en présence de Mg^{++}. Les globules rouges humains hémolysés (concentration terminale, 1/15e) sont mis en contact, soit avec le 2842 CT (5.10^{-7} M), soit avec le 2983 CT (3.10^{-6} M) pendant 20 mn, puis avec le 3113 CT pendant 90 mn, à 24°C avant le dosage, en absence (●-● 2842 CT) (O-O 2983 CT) et en présence de Cl_2Mg (4.10^{-2} M) (+-+ 2842 CT) (×-× 2983 CT).
Substrat : bromure d'acétyl β-méthylcholine (6.10^{-2} M).

Nous avons confirmé la faible réversibilité de l'inhibition obtenue avec le 3113 CT par dialyse, puis nous avons tenté de réactiver les cholinestérases inhibées par ce composé avec l'hydroxylamine qui est décrit comme un réactivateur des cholinestérases inhibées par les organophosphorés ([6]) ou par les anticholinestérasiques à fonction carbamate ([2]). La cholinestérase inhibée totalement (3113 CT à 1.10^{-6} M) est réactivée d'environ 30 %. Nous avons ensuite essayé, dans les mêmes conditions, le T.M.B.$_4$ décrit

comme étant le réactivateur le plus actif vis-à-vis des inhibiteurs organophosphorés ([7]). La réactivation obtenue est pratiquement nulle. L'acétylcholinestérase inhibée par le 3113 CT est de même très faiblement réactivable par le T.M.B.$_4$.

Nous avons renouvelé ces expériences avec la prostigmine et avec le 3152 CT, qui diffère seulement du 3113 CT par l'absence d'une des deux fonctions carbamate. Le pouvoir réactivateur du T.M.B.$_4$ s'est montré aussi faible vis-à-vis de ces inhibiteurs. Les résultats obtenus avec le 3152 CT confirment que la suppression d'une des deux fonctions carbamate ne diminue ni l'activité anticholinestérasique, ni la stabilité du complexe formé entre l'enzyme et l'inhibiteur ([3]). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse généralement admise ([7]) de la présence d'un seul site estérasique dans les deux types de cholinestérases.

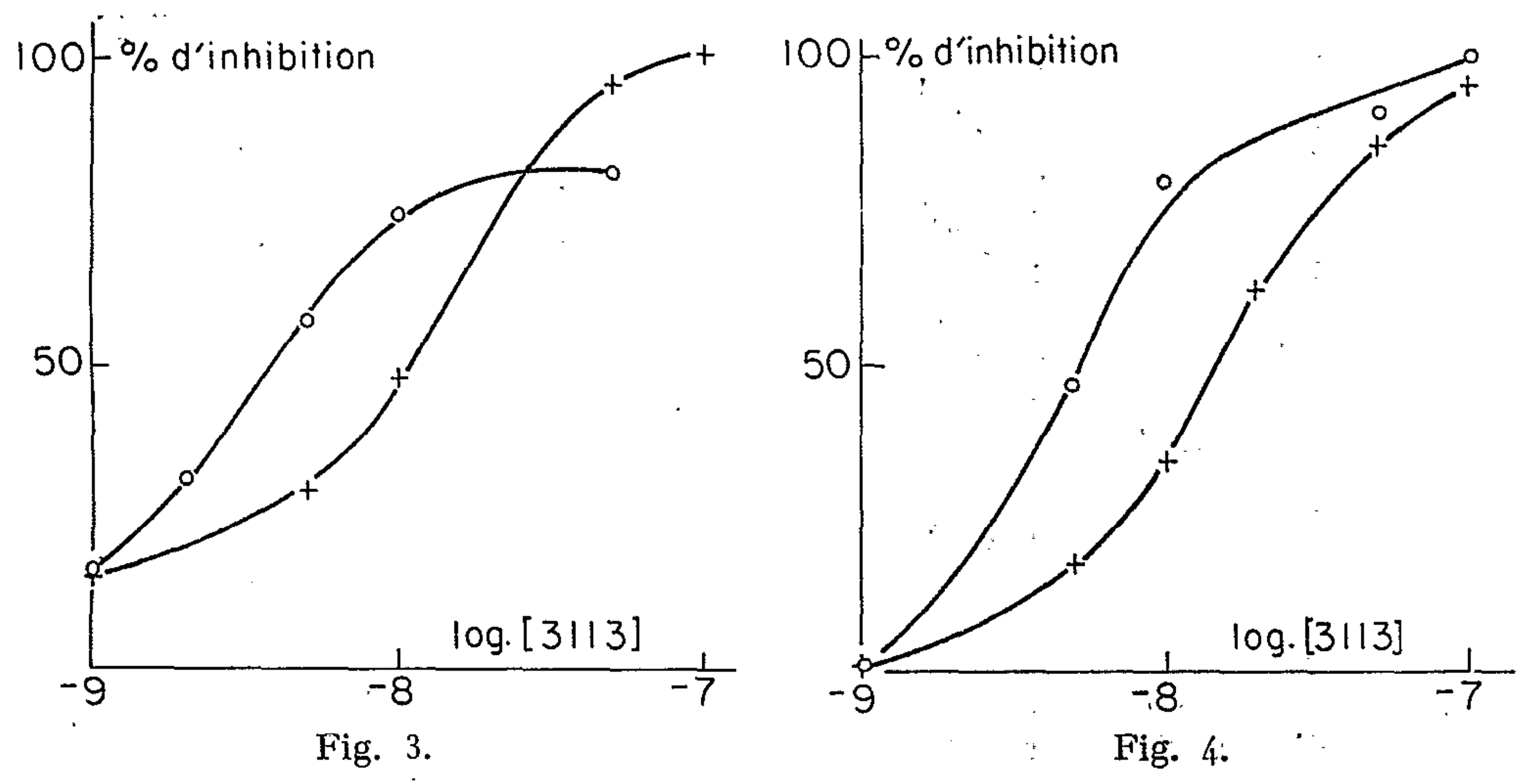


Fig. 3. — Action du 3113 CT sur la cholinestérase, en absence et en présence de Mg^{++}. Le sérum humain (concentration terminale, 1/20e) est mis en contact avec le 3113 CT pendant 90 mn à 23°C avant le dosage, en absence (O-O) et en présence de Cl_2Mg (+-+) 4.10^{-2} M.
Substrat : chlorure d'acétylcholine (6.10^{-2} M).

Fig. 4. — Action du 3113 CT sur l'acétylcholinestérase, en absence et en présence de Mg^{++}. Les globules rouges humains hémolysés (concentration terminale, 1/15e) sont mis en contact avec le 3113 CT pendant 90 mn, à 23°C, avant le dosage, en absence (O-O) et en présence (+-+) de Cl_2Mg (4.10^{-2} M).
Substrat : bromure d'acétyl β-méthylcholine (6.10^{-2} M).

En raison de l'analogie de structure du 2842 CT et du T.M.B.$_4$ nous avons recherché l'action protectrice de celui-ci vis-à-vis du 3113 CT. Ce composé s'est montré actif, mais à des concentrations beaucoup plus élevées (1.10^{-3} M) que le 2842 CT (5.10^{-7} M). Le T.M.B.$_4$ est légèrement inhibiteur de l'acétylcholinestérase (environ 10 % à 1.10^{-3} M pour 6.10^{-2} M de bromure d'acétyl-β méthylcholine). Le fait que le T.M.B.$_4$ protège l'acétylcholinestérase vis-à-vis de l'action inhibitrice exercée par le 3113 CT tendrait à prouver que les deux fonctions ammonium quaternaire

du T.M.B.$_4$ empêchent la fixation de cet inhibiteur sur les sites anioniques de l'enzyme. Cette observation pourrait expliquer que, inversement, après inhibition de l'enzyme par le 3113 CT, le T.M.B.$_4$ ne peut accéder à ces mêmes sites et pour cette raison ne peut exercer son pouvoir réactivateur.

En conclusion, les anticholinestérasiques étudiés dans ce travail présentent de nombreuses analogies dans leur mode de fixation sur les cholinestérases avec celui du D.F.P.; par contre, il n'en est pas de même en ce qui concerne la réactivation de ces enzymes traitées par ces inhibiteurs. La présence d'une ou deux fonctions ammonium quaternaire joue un rôle aussi important que celle du groupement carbamate dans la stabilité du complexe enzyme-inhibiteur (prostigmine, 3113 CT ou 3152 CT) vis-à-vis du pouvoir réactivateur du T.M.B.$_4$.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) Abréviations : D. F. P., diisopropylfluorophosphate; prostigmine, diméthylcarbamate de (méthylsulfate) de 3-hydroxyphényltriméthylammonium; T. M. B.$_4$, dibromure de bis-(aldoxime-4 pyridinium)-1.3 propane; 2983 CT, iodométhylate de phénoxy-1-(diméthyl-amino-3 phénoxy)-3 propane; 2842 CT, di-iodométhylate de bis-(diméthylamino-3 phénoxy)-1.3 propane.

(2) I. B. Wilson, M. A. Harrison et S. Ginsburg, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1498.

(3) J. Jacob, F. Depierre et A. Funke, *Experientia*, 13, n° 3, 1957, p. 119.

(4) F. Tazieff-Depierre, G. Rapoport et L. Martin, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 730.

(5) D. Nachmansohn, M. A. Rothenberg et E. A. Feld, *J. Biol. Chem.*, 1948, p. 246.

(6) B. Jandorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1956, p. 3686.

(7) J. A. Cohen et R. A. Oosterbaan, *Cholinesterases and anticholinesterase Agents*, Springer, Berlin, Sub-Editor G. B. Koelle, 1963, p. 315.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie-Thérapeutique, Laboratoire de Pharmacologie, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)